

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Сибирский государственный университет путей сообщения»

На правах рукописи



Семанцова Екатерина Станиславовна

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ПОВЫШЕННОЙ
ПРОЧНОСТИ И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ С ДОБАВКАМИ SrZrO_3 и
 Cr_2O_3**

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Плетнев Петр Михайлович

Новосибирск – 2026 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Введение	6
Глава 1.	Достижения науки и практики в области технологии алюмоциркониевых материалов.....	13
1.1.	Керамика - материал высокой прочности и устойчивости к механическим нагрузкам.....	13
1.2.	Физико-механические свойства керамики на основе оксида алюминия.....	15
1.3.	Структура, полиморфизм диоксида циркония и физико- механические свойства керамики на основе диоксида циркония.....	16
1.4.	Типы и физико-механические свойства существующих видов алюмоциркониевой керамики.....	20
1.5.	Современные тенденции в области разработки алюмоциркониевой керамики.....	24
1.6.	Прогнозирование процессов взаимодействия компонентов шихты алюмоциркониевой керамики по фазовым равновесиям диаграмм состояния оксидов.....	30
1.7.	Процессы спекания керамики системы $Al_2O_3-ZrO_2$ с учетом особенностей твердофазного спекания оксидов, обладающих полиморфизмом.....	37
1.8.	Спекание алюмоциркониевой керамики в режиме горячего изостатического прессования.....	43
1.9.	Заключение, постановка цели и задач исследования.....	45
Глава 2.	Характеристики исходных материалов. Методы исследования и испытания свойств. Методология работы.....	47
2.1.	Характеристики исходных материалов.....	47
2.1.1.	Характеристики основного исходного компонента -	

	глинозема.....	47
2.1.2.	Характеристики основного исходного компонента - диоксида циркония, стабилизированного 5,5 мас.% оксидом иттрия марки PSZ-5.5Y.....	48
2.1.3.	Характеристики оксида хрома марки Green “F3”.....	49
2.1.4.	Характеристики карбоната стронция марки «В»	49
2.1.5.	Характеристики нестабилизированного диоксида циркония марки CZE-M1.....	50
2.2.	Физико-химические методы исследования и испытания...	50
2.2.1.	Физико-химические методы исследования.....	50
2.2.2.	Методы испытания физико-механических свойств.....	55
2.3.	Методология работы.....	61
2.4.	Структурно-методологическая схема исследования.....	61
Глава 3.	Физико-химические процессы формирования структуры и свойств высокопрочной, износостойкой алюмоциркониевой керамики.....	63
3.1.	Исследование влияния субмикронных порошков оксидов алюминия и циркония, полученных механическим измельчением, на плотность керамики.....	64
3.1.1.	Механическое измельчение исходных порошков с применением различного помольного оборудования.....	65
3.1.2.	Влияние дисперсности порошков на плотность керамики	75
3.2.	Исследование процессов спекания образцов из субмикронных порошков оксидов циркония, алюминия и их смесей.....	76
3.3.	Результаты исследования спекания оксидов алюминия, циркония и их смеси.....	77
3.4.	Спекание алюмоциркониевой керамики с добавками SrO и Cr ₂ O ₃	86

3.5.	Физико-химические процессы формирования структуры керамики системы $Al_2O_3-ZrO_2$ при синтезе керамической связки на основе гексаалюмината стронция в процессе совместного обжига.....	89
3.6.	Процессы формирования фазового состава и структуры алюмоциркониевой керамики с добавками $SrZrO_3$ и Cr_2O_3	99
3.7.	Выводы по третьей главе.....	107
Глава 4.	Разработка состава и базовой технологии получения износостойкой алюмоциркониевой керамики.	
	Реализация результатов в производстве ортопедических изделий	109
4.1.	Основной состав алюмоциркониевой керамики.....	110
4.2.	Основные технологические операции получения алюмоциркониевой керамики.....	111
4.3.	Технологическая схема, режимы и контролируемые параметры получения высокоплотной, износостойкой алюмоциркониевой керамики.....	123
4.4.	Воспроизводимость выбранного состава и свойств алюмоциркониевой керамики.....	124
4.5.	Реализация результатов исследований в полупромышленном производстве по изготовлению изделий для медицины.....	128
4.5.1.	Описание технологической схемы полупромышленного производства алюмоциркониевой керамики.....	128
4.5.2.	Калькуляция себестоимости получения алюмоциркониевой керамики в сравнении с рыночными данными зарубежных аналогов.....	134
4.5.3.	Практическое применение разработанной алюмоциркониевой керамики для изготовления	

	ортопедических изделий.....	136
4.5.4.	Технологическая линия по получению ортопедических керамических изделий.....	137
4.5.5.	Алюмоциркониевые ортопедические изделия и их применение в медицинской практики.....	141
4.6.	Выводы по четвертой главе.....	143
	Заключение.....	144
	Основные результаты диссертационной работы.....	145
	Список литературы.....	148
	Приложение А Акты внедрения и протоколы исследований.....	172
	Приложение Б Технологическая схема и оборудование для получения износостойкой алюмоциркониевой керамики и изделий сложной конфигурации на ее основе..	179
	Приложение В Патент ЕАПО.....	185
	Приложение Г Регистрационные удостоверения на медицинские изделия.....	186
	Приложение Д Отзывы клиник.....	190

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Алюмоциркониевая керамика – один из современных керамических материалов широко востребованный в различных областях техники, благодаря повышенным значениям физико-механических свойств (твердости, плотности, прочности, трещино – и химической стойкости). Этот вид керамики, как конструкционный материал с прочностью 400-500 МПа, имеет различные области применения там, где требуется высокая прочность и износостойкость при длительной эксплуатации. Например, в качестве лопаток авиа и газовых турбин, специальных видов обтекателей, волоочильных фильер, запорной арматуре, мелющих тел и футеровки помольного оборудования, материала для медицинской практики. Получение алюмоциркониевой керамики связано со многими технологическими трудностями и физико-химическими особенностями при структурообразовании композита на основе тугоплавких исходных компонентов (оксидов алюминия и циркония) с их инертностью при высокотемпературном твердофазном спекании. К медицинским изделиям (ортопедии) из алюмоциркониевой керамики предъявляется особо высокий уровень по физико-механическим свойствам: предел прочности при изгибе должен соответствовать значениям 800-1200 МПа при плотности материала близкой к теоретическому значению 0,995 и длительный срок службы ортопедического изделия не менее 10 лет.

Исследования по разработке составов и технологии получения алюмоциркониевой керамики с высокой прочностью и износостойкостью для медицинских (ортопедических) изделий являются актуальными. Работа выполнялась в рамках Постановление Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218.

Степень разработанности темы. Исследованием и разработкой составов алюмооксидной керамики, упрочненной диоксидом циркония, занимаются отечественные и зарубежные ученые из многих университетов и научно-исследовательских организаций. В качестве российских организаций, проводящих научно-исследовательские работы в этом направлении, можно отметить ФГАОУ

ВО НИ ТПУ, ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, ФГБОУ ВО НГТУ; ФГБУН ИХТТМ СО РАН, ФГБОУ ВО ТГУ им. Г.Р. Державина. К основным современным исследователям, внесшим наибольший вклад в развитие алюмоциркониевой керамики, в том числе повышение прочности; трещиностойкости; гомогенности алюмоциркониевой керамики относятся F. F. Lange, P. F. Becher, W. Burger, Л. И. Подзорова, О. Л. Хасанов, Хабас Т.А., Ю. И. Головин, Е. С. Лукин, С. Н. Кульков, Н. Л. Савченко, N. Claussen, J. Chevalier, R. Stevens, J. Wang, K. Tsukuma с коллегами и др.

Высокопрочные керамики, как материал конструкционного назначения, имеют большие перспективы использования. Получение дополнительных данных о формировании структуры и свойств алюмоциркониевых керамических материалов имеет важное научное и практическое значение для дальнейшего более широкого применения в различных областях техники, в том числе и медицинской практики.

Несмотря на значительный объем публикаций по керамике на основе системы $Al_2O_3-ZrO_2$ в настоящее время отсутствуют сведения по получению алюмоциркониевой керамики и на ее основе изделий медицинского назначения с повышенным уровнем физико-механических свойств. Ограничен объем информации о процессах спекания. Не разработаны технологические решения изготовления изделий сложной формы для медицинского применения.

Объект исследования - алюмоциркониевая керамика повышенной прочности и износостойкости на основе тугоплавких оксидов алюминия, циркония.

Предмет исследования - физико-химические процессы спекания и формирования структуры алюмоциркониевой керамики на основе оксидов алюминия и циркония с добавками $SrZrO_3$ и Cr_2O_3 .

Цель работы: Разработка составов и технологии получения алюмоциркониевой керамики повышенной прочностью и износостойкостью с добавками $SrZrO_3$ и Cr_2O_3 .

Задачи для достижения поставленной цели:

1. Исследование химического, структурно-фазового и дисперсного составов исходных компонентов – глинозема, диоксида циркония с позиции высокой чистоты материала, стабильности фазового состава.

2. Исследование процессов измельчения с применением различного оборудования при получении субмикронного состояния порошков основных компонентов – оксидов алюминия и циркония для достижения высокой плотности обожжённого изделия.

3. Исследование физико-химических процессов, протекающих при спекании в интервале температур 20-1650°C оксидов алюминия и циркония, и их смесей, определение рационального соотношения оксидов алюминия и циркония в шихте при создании основной матрицы алюмоциркониевой керамики в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

4. Исследование процессов формирования керамической связки гексаалюмината стронция на зернах корунда с равномерным распределением кристаллов пластинчатого габитуса - $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ путем введения прекурсора - SrZrO_3 в водные суспензии шихты.

5. Разработка состава и базовой технологии получения алюмоциркониевой керамики с повышенными физико-механическими свойствами. Практическая реализация полученных результатов в области медицины (ортопедия).

Научная новизна работы:

1. Установлено, что в композите системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при введении прекурсора - SrZrO_3 в шихту при термообработке на поверхности кристаллов корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) образуется гексаалюминат стронция ($\text{SrO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$), являющийся керамической связкой алюмоциркониевой керамики, которая скрепляет кристаллы корунда, блокирует кристаллы диоксида циркония, образуя каркас-матрицу материала.

2. Установлено, что субмикронный размер (0,1-2,0 мкм) кристаллов корунда и диоксида циркония, при относительной плотности алюмоциркониевой керамики

более 0,995, обеспечивается термообработкой на воздухе при 1500°C с последующим кратковременным (1 час) изостатическим горячим прессованием при давлении 100 МПа и температуре 1450°C.

3. Установлено, что максимальная плотность и прочность алюмоциркониевой керамики, при использовании субмикронных ($d \leq 1,0$ мкм) порошков глинозема ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и частично стабилизированного диоксида циркония ($\text{ZrO}_2\text{-}5,5\text{Y}_2\text{O}_3$), достигается синтезом гексаалюмината стронция $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, образованием твердых растворов с оксидом хрома (Cr_2O_3) и дополнительным горячим изостатическим прессованием обожжённого при температуре 1500°C керамического материала.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о процессе спекания и формирования структуры керамического композита на основе оксидов - Al_2O_3 и ZrO_2 до относительной плотности 0,995 при сохранении размеров кристаллов (1-2 мкм) за счет дополнительного горячего прессования при 1450°C обожженной керамики с относительной плотностью 0,92-0,95 и создания условий образования керамической связки в виде гексаалюмината стронция на поверхности зерен корунда.

Практическая значимость работы:

1. Разработан состав (глинозем – 73,0; диоксид циркония – 25,0; прекурсор (SrZrO_3) – 1,7; оксид хрома – 0,3 мас.%) и технология получения алюмоциркониевой керамики с высоким уровнем физико-механических свойств (относительной плотности – 0,995%; прочности – 1100 ± 100 МПа; трещиностойкости – $5,5 \pm 0,5$ МПа*м^{1/2}, микротвердости – $15,5 \pm 0,5$ ГПа) на основе высокочистого глинозема с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ более 99,0%, частично стабилизированного диоксида циркония оксидом иттрия и введением допирующих добавок SrZrO_3 и Cr_2O_3 .

2. Разработана и внедрена в производство технология изготовления изделий сложной конфигурации для ортопедии, включающая следующие технологические операции: приготовление прекурсора, приготовление шихты, формообразование, обжиг, горячее прессование, механическая обработка,

контроль, предстерилизационная очистка и стерилизация. Разработанный состав и технология получения алюмоциркониевой керамики обеспечивают изделиям высокую износостойкость порядка 0,0013 г/1 млн. циклов и длительный срок службы более 10 лет.

Методы исследования

Для исследования свойств образцов и изделий алюмоциркониевой керамики и физико-химических процессов, происходящих при нагревании композиций, был использован комплекс современных методов анализа и контроля, в том числе: метод рентгеновской дифракции, термографический и дифференциально сканирующей калометрии, растровой электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентной спектрометрии, лазерной гранулометрии, а также контроль плотности, предела прочности, микротвердости и износостойкости по общепринятым методикам действующих ГОСТов.

Методология исследования

Методология работы базируется на рабочей гипотезе, заключающейся в возможности достижения высоких значений плотности, прочности и износостойкости алюмоциркониевой керамики за счет формирования керамической связки в виде гексаалюмината стронция, повышения прочности добавкой оксида хрома и исключения рекристаллизационного роста кристаллов матрицы композита дополнительным горячим прессованием обожжённых изделий при температуре ниже температуры основного обжига.

Положения, выносимые на защиту

1. Положение о формировании керамической связки в алюмоциркониевой керамике гексаалюминатом стронция ($\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$), в количестве 2,4 мас.% от содержания оксида алюминия, за счет взаимодействия прекурсора (SrZrO_3) с поверхностью кристаллов корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).
2. Положение о достижении высокоплотной (0,995 от теоретического значения) структуры алюмоциркониевой керамики с субмикронным размером (1-2 мкм) кристаллов корунда и диоксида циркония за счет кратковременного

горячего прессования при температуре 1450°C - ниже температуры 1500°C основного обжига.

Личный вклад автора – автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задачи исследования, формулировании гипотезы диссертационной работы. Автором был выполнен большой объем экспериментов, проведена обработка и анализ полученных данных по разработке составов и технологии получения алюмоциркониевой керамики повышенной прочности, плотности и износостойкости. Автором разработана технологическая документация и осуществлено внедрение на базе АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» технологии получения алюмоциркониевой керамики и на ее основе ортопедических изделий сложной формы с повышенной прочностью и износостойкостью. По результатам исследования автором подготовлены публикации, принято участие в апробации научных результатов.

Степень достоверности результатов - достоверность полученных в работе результатов основывается на значительном объеме экспериментов с применением современных методов исследования (РФА на дифрактометре марки ДРОН – 3М, рентгеновском дифрактометре тип ARL X'TRA Bruker, СЭМ на растровом (сканирующем) электронном микроскопе JSM-6010 JEOL, РФЛА на последовательном рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL PERFORM'X Thermo Scientific , ДСК и ТГ на термоанализаторе марки STA 449 F3 NETZSCH и др.) и подтверждением результатов исследования на практике.

Апробация работы: основные результаты по теме диссертационной работы обсуждались в докладах и в сообщениях с 2015 г. по настоящее время в более чем 15 научно-технических международных и всероссийских конференциях (Новосибирск, Саратов, Екатеринбург, Москва, Смоленск и др.) в том числе: III Всероссийской конференции «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам», г. Новосибирск, 1-5 октября 2019 г.; I Всероссийской конференции «Керамические и керметные материалы, перспективные технологии и устройства КЕРМЕТТЕХ-2024», г. Екатеринбург 10-11 сентября 2024 г.; IV Всероссийской конференции

«Электрохимия в распределительной и атомной энергетике - 2025», 22-27 июня 2025 г., Эльбрус; Международной научно-практической конференции «Инновации и цифровизация в строительном материаловедении» г. Новосибирск, 9-13 июля 2025 г.

Публикации: по результатам работы опубликовано 22 работы, из них 9 публикаций из списка рекомендованного ВАК, включая 3 публикации в рецензируемых изданиях из списка Scopus и WoS, 1 патент ЕАПО на изобретение, 1 патент на изобретение РФ, 1 патент на полезную модель РФ.

Структура и объем диссертации: диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов, списка использованной литературы из 221 наименований. Работа изложена на 191 листах основного текста, содержит 37 таблиц, 65 рисунков и 5 приложений.

Глава 1. Достижения науки и практики в области технологии алюмоциркониевых материалов

1.1. Керамика - материал высокой прочности и устойчивости к механическим нагрузкам

Керамические материалы находят широкое применение в различных областях техники, в том числе как конструкционный материал, испытывающий большие механические нагрузки. Для этих целей из кислородной группы широко востребованы – корундовая, алюмоциркониевая и циркониевая керамики [1-5]. Конструкционная керамика функционального назначения обладает высоким уровнем физико-механических свойств (табл. 1.1), а с учётом специфических условий эксплуатации в медицине к ней дополнительно предъявляются особые требования [6-8].

Важные достоинства керамики по сравнению с другими материалами свидетельствуют примеры ее применения в медицине, в частности в ортопедии, стоматологии [5,9-13]. Керамика на основе оксидов алюминия и диоксида циркония находят применение для мелющих тел и футеровки помольного оборудования [14-16]. Керамические цилиндры из оксида алюминия (Al_2O_3) до 72 мас.% с добавками оксидов кремния, железа, кальция (производство ООО «Промкерамика» г. Тула) имеют прочность на изгиб 240 МПа, при износе 1 мас.% за час работы. Мелющие тела и футеровка из оксида алюминия (производство ООО «Термокерамика», г. Химки) имеют прочность на изгиб 450 МПа, трещиностойкость $3,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Мелющие тела из керамики с содержанием Al_2O_3 – не менее 95% (производство ООО «ПК ХИМПРОМ технология», г. Дзержинск) имеют по сравнению с фарфоровыми мелющими телами стойкость к истиранию выше в 5-10 раз.

Широко используются корундовые и алюмоциркониевые керамики для изготовления высокотемпературных газовых турбин, авиационных лопаток турбин, специальные виды обтекателей, насадки для подачи и транспортировки абразивных материалов, запорной арматуре, нитипроводах текстильной промышленности, футеровках конвейерных лент [1-5].

Таблица 1.1 – Виды и свойства керамических материалов используемых при производстве высокопрочных, износостойких изделий

Свойство	Виды керамических материалов									
	Al ₂ O ₃	SiC	Si ₃ N ₄	Силаны	Y-TZP*	Ce-TZP	Mg-PSZ*	ZTA*	ATZ*	
Плотность, г/см ³	3,9	3,2	3,2	3,2	6,05-6,12		5,75	4,15	5,51	
Модуль Юнга, ГПа	380	410	310	300	205	205	205	320	260	
Предел прочности при изгибе, МПа	300-580	200-500	300-1000	500-830	1200	600	450-700	700-1200	700-2400	
Предел прочности на сжатие, МПа	3000-5000	2000	2000-4000	2000	2000	2000	2000	2500-4000	2000	
Трещиностойкость K _{Ic} , МПа*м ^{1/2}	3-4	3	4-15	5-10	4-8	10-20	3-16	4,8	8-12	
Теплопроводность, Вт*м ⁻¹ *К ⁻¹	25,6	84	17	20-25	2	2	1,8	23	3	
КТЛР, x10 ⁻⁶ С ⁻¹	8,5	4,3	3,2	3,2	10	8	10	8	9,4	

*TZP – тетрагональный диоксид циркония, PSZ – частично стабилизированный диоксид циркония, ZTA – оксид алюминия, упрочненный диоксидом циркония, ATZ – диоксид циркония, упрочненный оксидом алюминия

1.2. Физико-механические свойства керамики на основе оксида алюминия

Оксид алюминия Al_2O_3 имеет более 10 полиморфных модификации.

При нагревании выше $1200^\circ C$ все существующие (различные) модификации оксида алюминия трансформируются в альфа-оксид алюминия ($\alpha-Al_2O_3$) [17-27] с плотно упакованным гексагональным расположением ионов кислорода. Этот оксид характеризуется высокой температурой плавления, твердостью и химической инертностью, из-за сильных ионных и ковалентных химических связей между Al^{3+} и O^{2-} .

Прочностные характеристики керамики на основе оксида алюминия в значительной мере определяются свойствами исходного порошка (чистота, дисперсность, активность) и технологией получения материала. Предел прочности при изгибе алюмооксидной керамики, полученной из технического глинозема путем прессования и спекания, не превышает 450 МПа. В то же время прочность горячепрессованной керамики из ультрадисперсных порошков Al_2O_3 достигает 650 МПа, трещиностойкость на уровне $5-6 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [28, 29].

В настоящее время большинство зарубежных и отечественных исследователей [30-35] используют при разработке составов алюмооксидной керамики субмикронные порошки с высокой химической чистотой и с высоким содержанием $\alpha-Al_2O_3$.

Повышение уровня физико-механических характеристик может быть вызвано изменением механизма распространения трещин с межзеренного на внутризеренный и преобладанием пластической деформации над процессами скалывания и выкрашивания [36-38]. В работах [39, 40] показано, что керамика на основе Al_2O_3 с субмикронными зёрнами значительно превосходит традиционные алюмооксидные керамики с микронными зёрнами по износостойкости и теплопроводности.

1.3. Структура, полиморфизм диоксида циркония и физико-механические свойства керамики на основе диоксида циркония

Физико-механические свойства обожженной керамики из диоксида циркония в большей степени зависят от ее фазового состава – состояния кристаллической

решетки (рис. 1.1). Первоначально обожжённая керамика на основе диоксида циркония не нашла промышленного применения. Связано это было с разрушением материала на стадии его охлаждения после спекания. При 1400-1600°C диоксид циркония находится в тетрагональной фазе, при температуре ниже 900°C тетрагональная модификация преобразуется в моноклинную. Объемный эффект превращения приводит к резкому переходу тетрагональной фазы в моноклинную с формированием высоких напряжений в объеме материала, релаксация которых осуществляется путем растрескивания керамики.

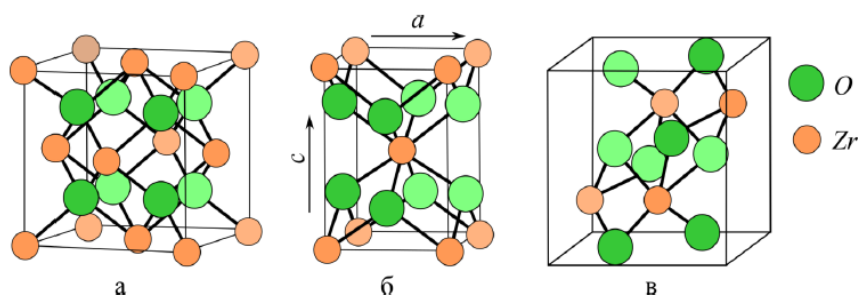


Рисунок 1.1 – Кристаллические решетки диоксида циркония различных полиморфных модификаций. а – кубическая, б – тетрагональная, с – моноклинная [44]

На основании диаграммы равновесного состояния система «цирконий – кислород» устойчива только в химическом соединении – ZrO_2 [41]. При комнатной температуре находится в моноклинной фазе и при нагреве испытывает фазовые превращения по схеме (рис. 1.2).



Рисунок 1.2 – Схема фазовых переходов в чистом диоксиде циркония

Данный эффект впервые был описан в работе [43]. Превращение $m-ZrO_2 \leftrightarrow t-ZrO_2$ протекает по мартенситному механизму и сопровождается объемными изменениями 5-9% (рис. 1.1). Переход $t-ZrO_2 \leftrightarrow c-ZrO_2$ имеет диффузионную природу и играет очень важную роль при производстве так называемого частично стабилизированного диоксида циркония.

Такое значительное расширение материала при охлаждении, сопровождающееся растрескиванием, не позволяет получать компактные изделия из чистого ZrO_2 . По этой причине практическое значение имеют только твердые растворы различных оксидов на основе ZrO_2 , либо механические смеси с жесткой матрицей, способной стабилизировать высокотемпературные фазы ZrO_2 при низкой температуре.

Установлено, что ZrO_2 способен образовывать твердые растворы типа замещения со многими оксидами двух-, трех- и четырехвалентных элементов. Общим и весьма важным для керамической технологии свойством этих растворов является отсутствие обратимых полиморфных превращений типа $m-ZrO_2 \leftrightarrow t-ZrO_2$. Образующиеся твердые растворы не являются термодинамически равновесными при низких температурах, но могут сохранять свое состояние при этих температурах, не подвергаясь распаду. К настоящему времени способы и механизмы стабилизации ZrO_2 путем образования твердых растворов изучены достаточно обстоятельно [45-51].

Критериальными условиями для стабилизации модифицированного состояния ZrO_2 является сочетание валентности вводимого катиона и соотносительной близости ионных радиусов $Zr^{4+}(0,87\text{Å})$. Это положение демонстрируется на примере стабилизации ZrO_2 оксидом иттрия (Y^{3+} , $1,06\text{Å}$) и оксидами РЗМ. Помимо достижения устойчивости флюоритовой структуры, добавки Y_2O_3 и CeO_2 устойчивы к испарению, и позволяют значительно расширить область гомогенности тетрагонального твердого раствора ZrO_2 . Это делает возможным получение спеченной наиболее перспективной керамики, имеющей в своем составе более 90% $t-ZrO_2$. На рис. 1.3 приведена равновесная диаграмма состояния системы $ZrO_2-Y_2O_3$.

Следует отметить, что практически соотношение фаз, соответствующее приведенной диаграмме, на практике не реализуется вследствие очень низкой диффузии ионов Zr^{4+} , Y^{3+} , O^{2-} . Высокотемпературные фазы при определенном количестве добавки Y_2O_3 и режимах охлаждения могут существовать и при низких температурах без распада. Линия T_0 представляет собой геометрическое

место температур, при которых свободные энергии $m\text{-ZrO}_2$ и $t\text{-ZrO}_2$ одинаковы. Приведенные интервалы температур весьма условны и очень сильно зависят от скорости охлаждения твердого раствора и размера зерна.

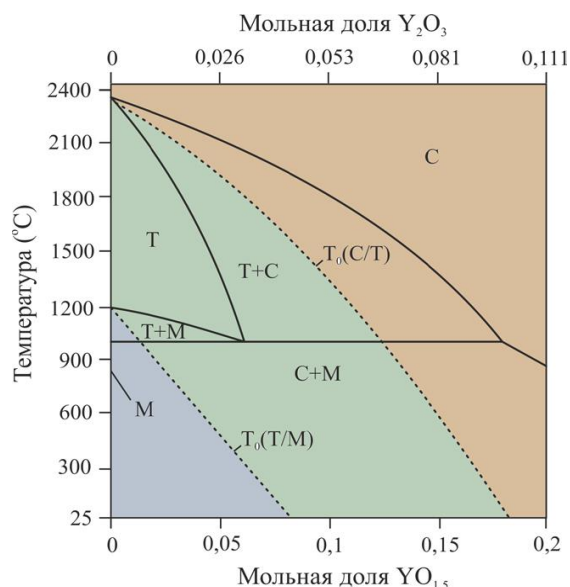


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [52].

Пунктирными линиями указаны температуры начала мартенситного $t\text{-m}$ перехода

Кроме образования твердых растворов на основе ZrO_2 в практике высокопрочных керамик используется другой способ стабилизации высокотемпературной модификации $t\text{-ZrO}_2$ [53], суть которого заключается в том, что после спекания механической смеси $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ с объемным содержанием ZrO_2 менее 20% образуется жесткая корундовая матрица, удерживающая дисперсные включения $t\text{-ZrO}_2$. Это обусловлено высоким модулем упругости корунда, меньшим по сравнению с ZrO_2 тепловым расширением, вследствие чего частицы $t\text{-ZrO}_2$ находятся в поле сжимающих напряжений и остаются стабильными после охлаждения спеченного материала. Стабильность частиц $t\text{-ZrO}_2$ зависит также от их размера: нелегированные зерна $t\text{-ZrO}_2$ в корундовой матрице превращаются в $m\text{-ZrO}_2$ при 20°C , если их размер превышает 0,6 мкм.

Кроме корундовой матрицы возможно использование других материалов, например нитрида кремния, муллита, MgO . Но максимальный стабилизирующий эффект проявляется в смеси $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Очень важным здесь является практически полное отсутствие взаимной растворимости компонентов, что

исключает появление в материале дополнительных фаз.

В табл. 1.2 приведены характеристики некоторых зарубежных и российских марок циркониевой керамики с частично стабилизированным иттрием диоксида циркония.

Таблица 1.2 – Керамика из диоксида циркония: марки, свойства и ее производители

Технические характеристики	Производитель						
	Superior Technical Ceramics (США)	ООО «Циркон керамика» Россия	АО «ЧМЗ» Россия	АО «ПОЛИ-КОР» Россия	Superior Technical Ceramics (США)	Tosoh (Япония)	Saint-Gobain (Франция)
Марка	YTZP 4000	-	ЧСДЦ	-	YTZP 2000	3YSB-E	GY3Z-R60
Стабилизация диоксида циркония	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
Содержание Y ₂ O ₃ , %	0-10	5,2	4-6	-	0-10	5,5	5,5
Плотность, г/см ³	6,07	6,08	6,0-6,1	6,0 – 6,05	6,02	6,05	6,05
Водопоглощение, %	0	0		0	0		-
Твердость, HV(ГПа)	12,5 ГПа	12,5 ГПа	12-13 ГПа	14 ГПа	12,5 ГПа	1250 HV	1250 HV
Прочность при изгиб, МПа	1380	Более 1100	600-900	900 – 1100	951	1400	>1000
Прочность на сжатие, МПа	2485	-	2600-3200	2000-2200	2485	-	-
Вязкость разрушения, МПа м ^{3/2}	10	5,0	-	8,0 – 10,0	10	5	5,5
Модуль Юнга, ГПа	210	-	-	200 – 210	210	-	-
КТЛР (25 - 600°С)х10 ⁻⁶ /К	10,5	9,9±0,2	-	10,0 – 11,0	10,5	-	-
Теплопроводность, В/м • К (25-300°С)	2,2	-	-	2 – 3	2,2	-	-
Микроструктура (средний размер зерна), мкм	1	-	-	-	1	0,6	-
Износостойкость (коэффициент трения)	-	-	Высокая	≤ 0,2	-	-	-
Применяемость	Техническая	Медицинская	Техническая	Техническая	Техническая	Медицинская	Техническая

1.4. Типы и физико-механические свойства существующих видов алюмоциркониевой керамики

С открытием упрочняющего воздействия фазового t→m – перехода

циркониевые и алюмоциркониевые керамики являются предметом многочисленных исследований [54-57, 204, 211-220]. Энергетический подход к рассмотрению трансформационного упрочнения, впервые предложенный в [56], зачастую используют совместно с подходом, представленным в [57] в рамках линейно-упругой механики разрушения, в котором рассматриваются поля напряжений около вершины трещины. Фазовый переход диоксида циркония из тетрагональной модификации в моноклинную протекает по мартенситному механизму, для которого характерно отсутствие выделения тепла, диффузионной подвижности атомов и адсорбирующих эффектов. Именно эта особенность превращения оказывает существенное влияние на трещиностойкость поликристаллического оксида циркония или алюмооксидного композита с добавками ZrO_2 . Исследования [58] показали, что при формировании трещины в частично стабилизированном диоксиде циркония тетрагональная фаза вокруг острия трещины испытывает полиморфное превращение в моноклинную модификацию, что в свою очередь приводит к увеличению объема частиц (вследствие разницы в объемах отмеченных полиморфных модификаций ZrO_2) и эффекту закрытия трещины. Кроме того, авторами [58-62] утверждается, что стабилизация моноклинной фазы приводит к формированию сжимающих напряжений в объеме на поверхности алюмоциркониевого композита.

В табл. 1.3 представлены основные типы керамики на основе оксида циркония и его композитов, их прочностные характеристики и сферы практического применения.

Таблица 1.3 – Типы керамических материалов на основе оксида циркония и его композитов

Характеристика состава	Особенности свойств	Область применения
Стабилизированный диоксид циркония CSZ (Cubic Stabilized Zirconia), кубический твердый раствор на основе ZrO_2 [60, 61]	Для реализации этого материала количество добавки MgO , CaO должно быть более 15–20 мол.%, Y_2O_3 – более 10 мол.%. CSZ имеет низкие прочностные характеристики: $\sigma_{изг}$ не более 250 МПа и K_{Ic} до 3 МПа·м ^{0,5}	Огнеупорный материал, а также в технологии твердых электролитов
Корундовая керамика, упрочненная диоксидом циркония ZTC (Zirconia Toughened Ceramic). Дисперсные частицы t- ZrO_2 распределены в керамической матрице и стабилизируются сжимающими напряжениями [62-65]	Стабилизация тетрагональной фазы в таких материалах обеспечивается не за счет легирования оксидами металлов, а за счёт морфологии частиц диоксида циркония, их ультрадисперсных размерах и внутризерненным и межзерненным расположением. Наибольшее техническое значение имеют композиции $Al_2O_3-ZrO_2$ (ZTA: Zirconia Toughened Alumina), которые используются, прежде всего, как износостойкие материалы. Оптимальные механические характеристики достигаются при содержании ZrO_2 около 15 об.%; σ изг до 1000 МПа и K_{Ic} до 7 МПа·м ^{0,5}	Износостойкая керамика для медицинского применения (протезы), технического применения (режущий инструмент, износостойкие втулки и подшипники, запорная арматура)
Частично стабилизированный диоксид циркония PSZ (Partially Stabilized Zirconia) [66-71]. Образуется при добавлении в ZrO_2 оксидов Mg, Ca, Y и др.	При спекании в области гомогенности кубической фазы образуются крупные зерна c- ZrO_2 (60 мкм). После обжига в двухфазной области появляются тетрагональные частицы, когерентно связанные с кубической фазой. В системах ZrO_2-MgO (CaO) размер t-частиц менее 0,25 мкм. При увеличении размера частиц когерентность нарушается, и их упрочняющая способность резко падает. Объемное содержание t-фазы составляет около 40%. PSZ вследствие	Находит широкое применение в машиностроении, стоматологии и помольном оборудовании. Этот материал имеет недостаток при гидротермальном старении керамики – ухудшение характеристик материала при воздействии воды и температуры

	высокой вязкости (K_{Ic} до $10 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$) и прочности (σ изг. до 1500 МПа)	выше $30\text{-}35^\circ\text{C}$, что снижает его применяемость
Тетрагональный диоксид циркония TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals). TZP керамики состоят из равноосных зерен $t\text{-ZrO}_2$, спеченных до плотности $96\text{-}99,5\%$ от теоретической [64]	Данный материал реализуется в системах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(\text{CeO})$ и состоит только из стабилизированных тетрагональных зерен. Спекание происходит в области гомогенности t -фазы, затем следует закалка. Диссипация энергии при упрочняющем фазовом превращении в TZP особенно высока и приводит, к экстремально высоким механическим характеристикам: сизг до 2400 МПа при K_{Ic} около $15 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$. TZP обладает высокой ионной проводимостью	TZP прошел испытания в различных областях машиностроения и применяется в производстве изделий конструкционного и инструментального назначения, в ювелирной промышленности, но в данный момент ограничен

На рис. 1.4. 1.5 приведены структуры керамик на основе оксида циркония и его композитов.

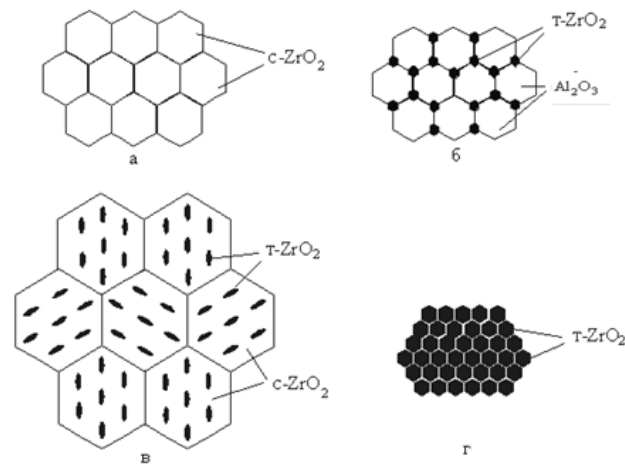


Рисунок 1.4 – Схематичное представление структуры керамики на основе диоксида циркония, где а – CSZ, б – ZTA, в – PSZ, г – TZP

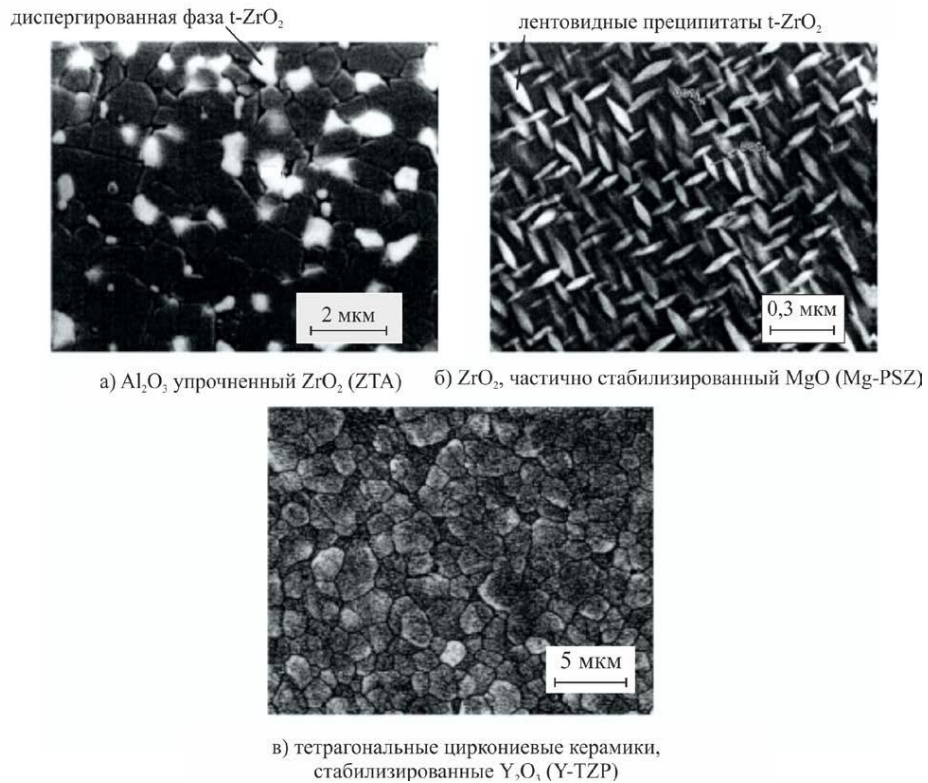


Рисунок 1.5 – Микрофотографии структуры зарубежных керамических материалов на основе диоксида циркония:

- а) ZTA – керамика; б) PSZ – керамика, стабилизированная оксидом магния;
в) TZP – керамика, стабилизированная оксидом иттрия [71]

Высокая износостойкость алюмоциркониевой керамики обусловлена уникальным комплексом физико-химических и механопрочностных свойств: твердостью материала, смачиваемостью и высокой чистотой обработки поверхности. Алюмоциркониевая керамика в виду сильных ионных и ковалентных химических связей между Al³⁺ и O²⁻ обладает высокой твердостью, уступает только алмазу. В связи с высокой твердостью при попадании в пару трения с керамикой инородных частиц происходит истирание последних без повреждения поверхности самой керамики.

1.5. Современные тенденции в области разработки алюмоциркониевой керамики

Современные тенденции развития керамических материалов с высокой прочностью к истиранию при длительных механических нагрузках можно

представить в виде следующей схемы (рис. 1.6).

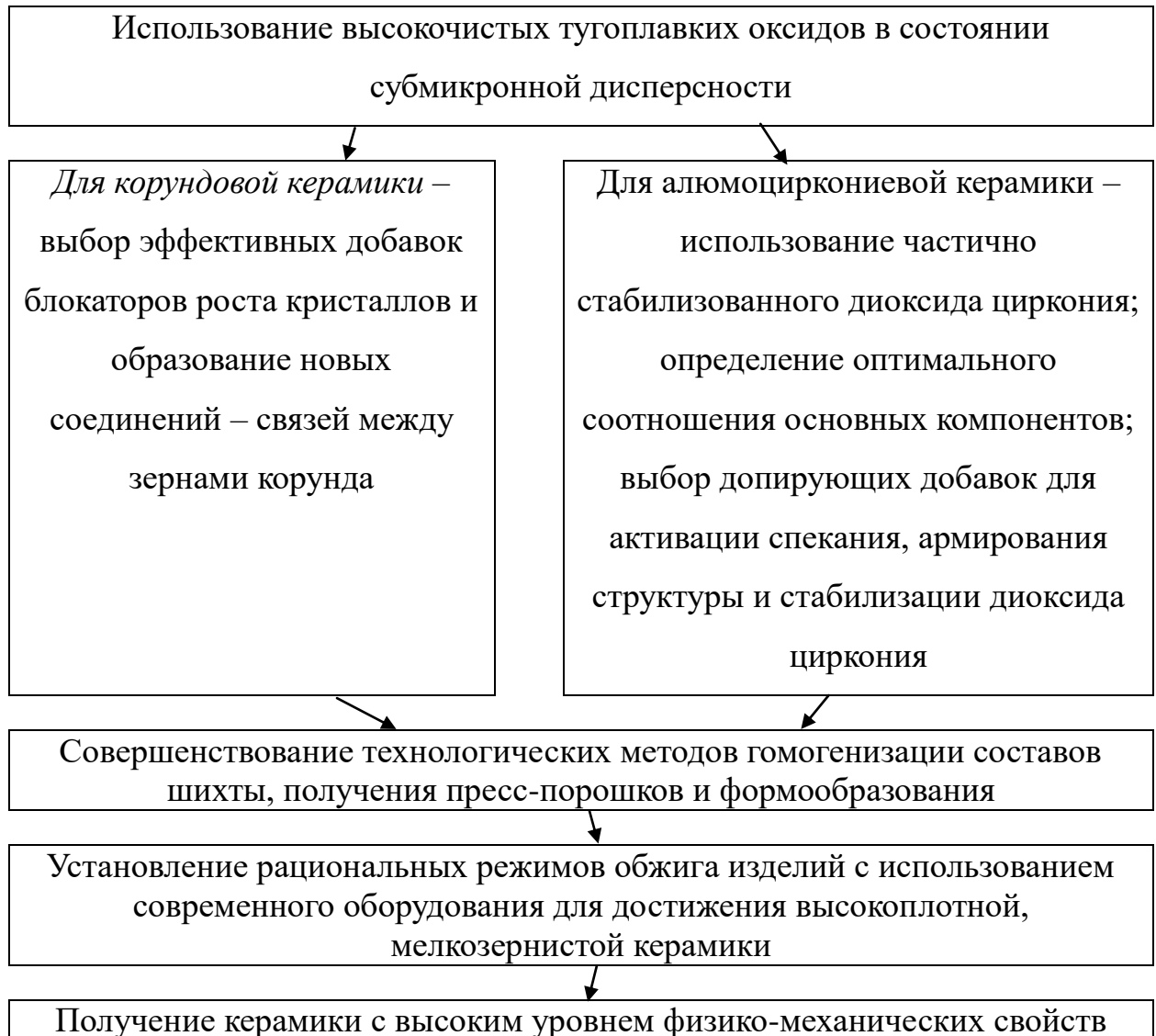


Рисунок 1.6 – Современные тенденции развития керамических материалов с высокой прочностью к истиранию при длительных механических нагрузках

Диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (Y-TZP), обладает высокими механическими свойствами, определяющие перспективность этого керамического материала. Однако, возможно деградация его прочностных характеристик, связанная с модификационными превращениями. Этот переход резко возрастает в присутствии воды. Возможность устранения этого отрицательного явления изучали в работах [76-78].

В ряде составов керамического материала используют добавки,

стабилизирующие тетрагональную модификацию диоксида циркония (MgO , CaO , Y_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , Er_2O_3 , NiO , Cr_2O_3), либо ускоряющие фазовое превращение тетрагональной фазы в моноклинную (HfO_2 , MoO_2) [55, 74, 75].

В изобретении [79] в качестве оптимального состава порошковой смеси предлагается использовать: (80 – 94) мас.% Al_2O_3 + (5 – 19) мас. % ZrO_2 + (0,18 – 0,72) мас.% Y_2O_3 , а так же небольшие добавки Na_2O , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , Fe_2O_3 , CuO , ZnO , BaO . Указано, что использование второй фазы (ZrO_2), позволяет обеспечить равномерность размера кристаллов обожженной керамики по сечению, а так же повысить механические свойства в результате сочетания высокой прочности с высокой трещиностойкостью изделий. Использование оксида иттрия в качестве стабилизатора тетрагональной модификации ZrO_2 позволяет по сравнению с добавками MgO существенно повысить прочность и жесткость циркониевой составляющей композита.

В патенте [80] предлагается следующий состав керамического материала: (6-95) ZrO_2 (с размером частиц не более 15 мкм) + (94-5) Al_2O_3 с добавкой (0,25-3,75) MnO_2 и (0,25-3,75) мас.% TiO_2 . При этом для стабилизации тетрагональной модификации ZrO_2 предлагается использовать 3 мол.% оксида иттрия. Обожженная керамика при определенном соотношении объемов тетрагональной и моноклинной фаз, обладает повышенной прочностью по сравнению с другими алюмоциркониевыми композитами, в которых оксид циркония полностью стабилизирован, либо нет.

В патенте [81] для обеспечения высокого комплекса свойств алюмоциркониевой керамики предлагается использовать несколько видов стабилизаторов тетрагональной фазы диоксида циркония. В качестве рекомендуемого состава керамического материала рекомендуется: (70 – 90) Al_2O_3 + (30 – 10) ZrO_2 (содержащего (9-12) CeO и (2,8 – 4,5) мол.% Y_2O_3). С целью дополнительного повышения вязкости разрушения в порошковую смесь перед гранулированием рекомендуется добавлять 0,3 – 3 мас.% ZnO имеющего форму игл и формирующего в процессе обжига сложный оксид

$ZnCeAl_{11}O_{19}$. Указано, что при использовании меньшего количества стабилизаторов тетрагональной фазы диоксида циркония в обожженных образцах происходит образование моноклинной модификации ZrO_2 , а при избытке – кубической. Наиболее важным требованием согласно патенту является размер частиц основных компонентов смеси. Размер кристаллов ZrO_2 не должен превышать 0,3 – 0,7 мкм, а Al_2O_3 – 2 мкм. При данном соотношении размеров частиц в керамическом материале исключается рост зерен в процессе обжига.

Известно, что при растворении оксида иттрия в диоксиде циркония происходит образование кислородных вакансий за счет замещения четырехвалентного Zr^{4+} на трехвалентный Y^{3+} . При контакте ZrO_2 с водой происходит взаимодействие кислородных вакансий частиц ZrO_2 с жидкой средой, что вызывает разрушение химических связей в циркониевой составляющей. Данные процессы вызывают гидротермическое старение материалов на основе ZrO_2 . В связи с этим предлагается использование совместно с оксидом Y_2O_3 использовать оксид CeO_2 . При использовании CeO_2 необходимо исключить возможность изменения валентности металла на этапе обжига и образование нерастворимых в диоксиде циркония оксидов Ce_2O_3 .

С 1991 года появились множество патентов на так называемый материал PZTA – керамика на основе оксида алюминия, упрочненная частично стабилизированным диоксида циркония с плателетными структурами. Основным заявителем данных патентов является фирма CeramTec (Германия) [82]. Составы алюмоциркониевой керамики с высокими физико-механическими характеристиками могут иметь в своем составе следующие оксиды: циркония, иттрия для стабилизации диоксида циркония, хрома, стронция, титана, магния, алюминия – до баланса.

Отмечается, что в структуре керамики могут быть соединения, представляющие собой пластинки гексагональной модификации состава $Me(II)Al_{12-x}O_{19}$, где Me – щелочноземельный металл. Важным фактором в

получении высокоплотной алюмоциркониевой керамики является дисперсность исходных частиц компонентов шихты. Соотношение оксидов циркония и алюминия желательно иметь в смеси в диапазоне 1:2-3.

Корунд без добавок спекается по твердофазовому механизму за счет процессов диффузии [22, 24, 30]. В работах [31, 32] отмечается, что керамика на основе Al_2O_3 , не содержащая модифицирующих добавок, характеризуется невысоким уровнем свойств, трудно регулируемой структурой, низкой плотностью. Температура спекания зависит от дисперсности и активности исходных порошков, условий спекания, вида и количества добавок. Для порошков Al_2O_3 с дисперсностью (1–2) мкм без введения добавок температура спекания находится в пределах 1700–1750°C. При этом достигается плотность 3,7–3,85 г/см³, или относительная плотность 0,94–0,96 [22, 83]. Для такого уплотнения при дисперсности 2 мкм требуется уже температура 1750–1800°C, а в случае дисперсности 5 мкм даже при 1850°C плотность составляет всего лишь 0,82–0,84 от теоретической. Ультра- и нанодисперсные порошки Al_2O_3 вследствие высокой поверхностной энергии и дефектности кристаллического строения являются весьма активными. Корундовые прессовки из таких порошков могут спекаться до высокой плотности (0,95) при температуре 1650°C без существенного увеличения размера зерна [83].

Для снижения температуры спекания в корундовую шихту вводятся различные добавки в виде оксидов или солей при спекании. Добавка TiO_2 снижает температуру спекания корунда до 1500–1550°C, при этом образуется твердый раствор TiO_2 в Al_2O_3 , что вызывает искажение кристаллической решетки корунда и, как следствие, более активное спекание и рекристаллизацию. В тоже время добавка TiO_2 вызывает интенсивный рост зерна корундовой керамики до 200–350 мкм, что ухудшает механические свойства [84].

Некоторые добавки задерживают рост кристаллов корунда. Наиболее сильно этот эффект проявляется при введении MgO . При введении в шихту

0,5–1 мас.% MgO размер кристаллов спеченной керамики не превышает 2–10 мкм. Это объясняется образованием на поверхности корунда микронных прослоек магнезиальной шпинели, задерживающих рост кристаллов. Мелкозернистая структура корунда с добавкой MgO улучшает механические свойства корунда. Снижение температуры спекания корунда при введении MgO не наблюдается [85-86].

Одним из способов повышения физико-механических характеристик влияющих на износ материала (прочность на изгиб и трещиностойкость) керамики является формирование в структуре материала соединений игольчатой или пластинчатой формы кристаллов, являющихся барьером для распространяющейся трещины [87-89].

Известен способ [72] получения керамического композита на основе диоксида циркония, содержащего керамическую матрицу из оксида алюминия и диспергированную в ней фазу $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. Матрица из оксида циркония не менее 51 об.%, а вторичная фаза составляет от 1 до 49 об.%. В таком составе керамики оксид циркония (в количестве от 95 до 99% в пересчете на содержание всего оксида) находится в тетрагональной фазе химически и/или механически стабилизированной.

Алюминаты щелочноземельных элементов, за исключением шпинели, обладают вяжущими свойствами. Они способны к твердению в воде и в воздушно-влажных условиях с быстрым набором прочности в начальные сроки твердения [90]. Эту особенность алюминатов из щелочноземельных элементов необходимо учитывать при разработке технологии алюмоциркониевой керамики.

Введение в керамическую матрицу гексаалюмината стронция, как правило, осуществляют смешением уже готовых пластинчатых частиц $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ с керамической шихтой [98-101,160-172] или введением оксида стронция, полученного путем предварительного термического разложения [101].

Имеются отдельные исследования [92, 93] посвященные синтезу

$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. Авторами [102] отмечено, что в системе $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (рис. 1.7) образуются алюминаты стронция: $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$; $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$; SrAl_2O_4 ; SrAl_4O_7 ; $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, цирконаты стронция SrZrO_3 , $\text{Sr}_5\text{Zr}_3\text{O}_{11}$ и тройное соединение $\text{Sr}_2\text{Al}_{12}\text{ZrO}_{22}$, плавящееся при температуре 1700°C . Тройное соединение имеющее следующие оптические константы: $N_g = 1,765 \pm 0,002$, $N_p = 1,760 \pm 0,002$ [103, 104]. Триангуляция системы $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ представлена на рис. 1.11. [102].

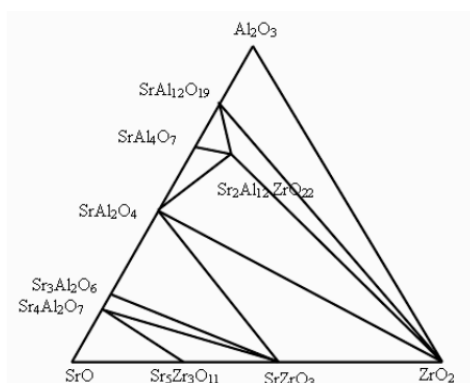


Рисунок 1.7 – Триангуляция системы $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ [101]

1.6. Прогнозирование процессов взаимодействия компонентов шихты алюмоциркониевой керамики по фазовым равновесиям диаграмм состояния оксидов

Исследования систем с ограниченной взаимной растворимостью, таких как $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, являются актуальной задачей, поскольку данной системой, благодаря уникальному сочетанию физико-механических свойств, находят широкое применение в различных отраслях техники [107].

Эти материалы можно разделить на три основные группы [107].

1. Керамика на основе Al_2O_3 , в которой в качестве упрочняющей фазы выступают равномерно распределенные частицы ZrO_2 (тип ZTA).
2. Керамика на основе ZrO_2 с введением Al_2O_3 для снижения роста зерен циркониевой матрицы при спекании, а также для повышения термической стабильности и твердости (тип AFZ).

3. Керамические материалы состава близкого к эвтектическому [111]. Использование спекающихся добавок, как Cr_2O_3 , NiO , TiO_2 и MgO , позволяет получить высокоплотную керамику с мелкозернистой структурой при низких температурах спекания [112].

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

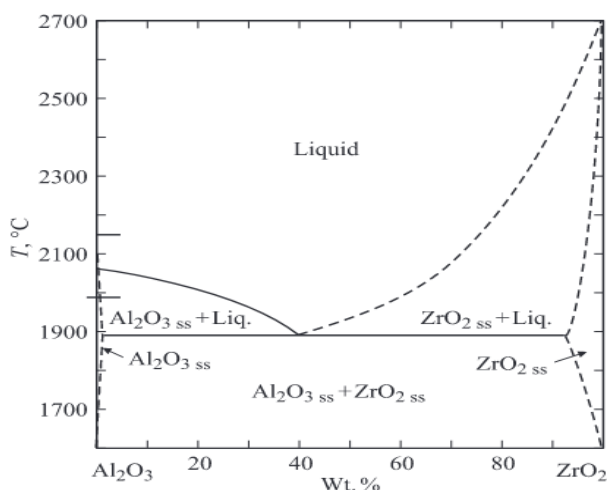


Рисунок 1.8 – Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$
(по А.М. Аплер. [107])

Согласно диаграмме состояния оксидов алюминия и циркония при нагреве химических соединений не выявлено (рис. 1.8).

В равновесных условиях даже при высоких температурах Al_2O_3 в крупнокристаллическом состоянии обладает очень ограниченной растворимостью в решетке ZrO_2 . Диоксид циркония в крупнокристаллическом состоянии и его твердые растворы, например $\text{ZrO}_2(\text{Y})$, в аналогичных условиях также обладают малой растворимостью в решетке Al_2O_3 . Эвтектический состав соответствует содержанию в смеси 45 - Al_2O_3 ; 55 мас.% - ZrO_2 . Эвтектический расплав появляется при температуре $1890 \pm 5^\circ\text{C}$. Надо полагать, что при нагреве такого композита процессы уплотнения частиц будут происходить чрезвычайно трудно и для активации спекания потребуется введение в состав допирующих добавок. При выборе модифицирующих добавок следует учитывать возможность образования твердых растворов или создания соответствующих типов дефектов по Шотке, Френкелю.

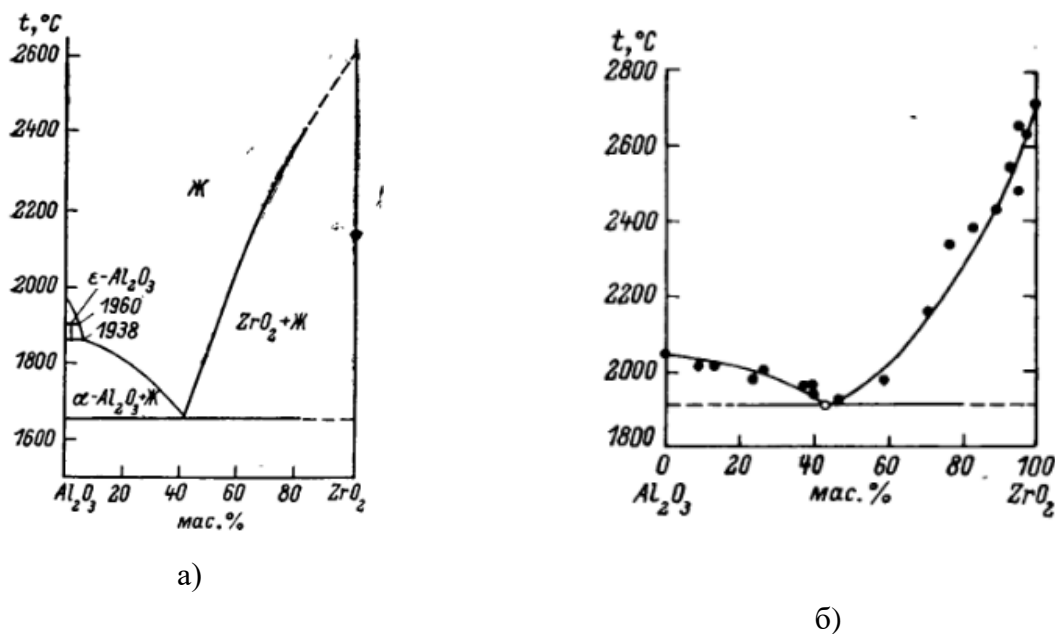
Система ZrO_2 - Y_2O_3 

Рисунок 1.9 – Диаграмма состояния системы ZrO_2 - Y_2O_3 [119]
(а - по Cevals G.; б- по Fischer G.)

Данная система имеет практический и теоретический интерес с точки зрения модификационной стабилизации диоксида циркония. Согласно анализу диаграммы состояния (рис. 1.9) для системы характерно наличие широкой области твердых растворов, при этом твердые растворы могут быть как на основе оксида иттрия, так и на основе диоксида циркония. В центральной части диаграммы состояния образуются кубические твердые растворы. Твёрдые растворы на основе диоксида циркония относятся к моноклинной и тетрагональной сингонии. При внедрении и оксида иттрия в решетку диоксида циркония резко снижается температура полиморфного превращения, при этом с увеличением содержания от 1 до 4 мол.% оксида иттрия температурный переход моноклинной фазы в тетрагональную снижается от 900 до 550°С. При температурах 1500-1650°С и содержании оксида иттрия 2-5 мол.% имеет место двухфазная область (тетра и моноклинной фазы). Надо полагать, что образование метастабильных твердых растворов при модифицировании диоксида циркония оксидом иттрия, а при определенном содержании Y_2O_3 наличие двухфазной области имеет важное значение не только с точки зрения частичной стабилизации

диоксида циркония, но потенциально определяет активацию данного оксида при спекании. Последнее необходимо учитывать при установлении режимов обжига керамики и требует экспериментального подтверждения.

Система ZrO_2 -SrO

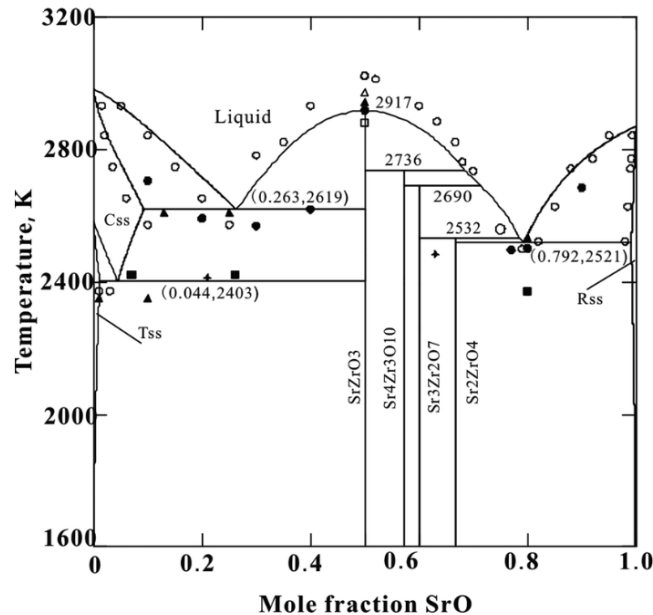


Рисунок 1.10 – Диаграмма состояния системы ZrO_2 – SrO

(по экспериментальным данным Gong W. [115])

Согласно диаграмме состояния (рис. 1.10) при содержании от 1,0 до 40,0 мас.% оксида стронция в смеси при нагреве может быть, наряду с ZrO_2 , соединение $SrZrO_3$. При содержании оксидов в смеси, как 1:1, имеется небольшая область твердых растворов на основе $SrZrO_3$ и $Sr_3Zr_2O_7$. К сожалению, не выявлена информация по взаимодействию оксидов при температурах 20-1500°C с содержанием 1-10 мас.% оксида стронция в смеси. Необходимо проведение экспериментальных работ для получения необходимых данных.

Система ZrO_2 - Cr_2O_3

Система ZrO_2 - Cr_2O_3 (рис. 1.11) имеет значения для технологии высокотемпературных материалов. При нагреве таких смесей химических соединений не обнаружено. Образуется моноклинные твердые растворы на основе ZrO_2 при обжиге 900°C с предельной концентрацией оксида хрома до 30%. При температурах 1400°C и более фиксируются твердые растворы на

основе оксида хрома. Эвтектика между диоксидом циркония и твердым раствором имеет состав 54 мол.% Cr_2O_3 и температурой плавления 1880°C.

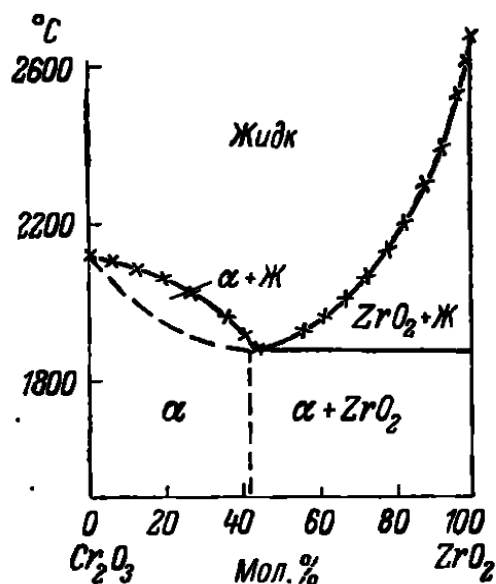


Рисунок 1.11 – Диаграмма состояния системы $\text{ZrO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$
(по Галахову [119])

Надо полагать, что образование твердых растворов в системе $\text{ZrO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ будет способствовать повышению активности тугоплавких оксидов к твердофазному спеканию.

Система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

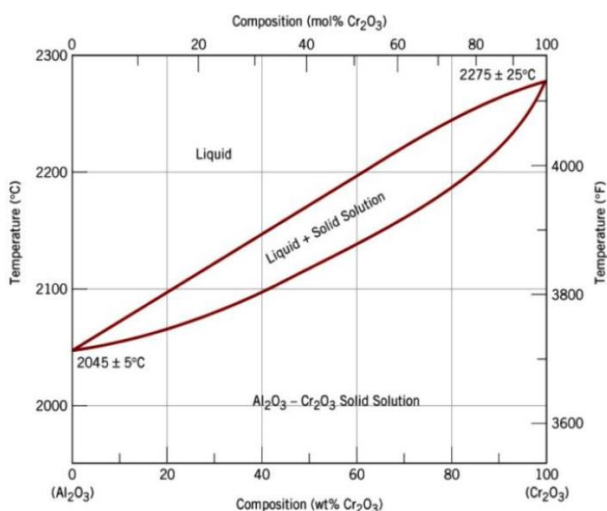


Рисунок 1.12 – Диаграмма состояния $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ (по экспериментальным данным F. Bondioli [113])

Оксид хрома с оксидом алюминия образуют непрерывный ряд твердых растворов - $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$ об этом свидетельствуют монотонные изменения

решетки оксида алюминия от содержания оксида хрома в смеси (рис. 1.12). Эти процессы происходят при высоких температурах более 2000°C . Внешне внедрение оксида хрома в решетку рубина проявляется в окрашивании кристаллов в красный цвет (при содержании оксида хрома до 8 мол.%). Образование твердых растворов с введением добавки оксида хрома в смеси будет способствовать активации спекания алюмоциркониевой керамики при обжиге. Следовательно, допирующая добавка в виде оксида хрома потенциально может выступать в качестве интенсификатора процесса уплотнения при обжиге алюмоциркониевой керамики для получения ее высокоплотного состояния.

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SrO}$

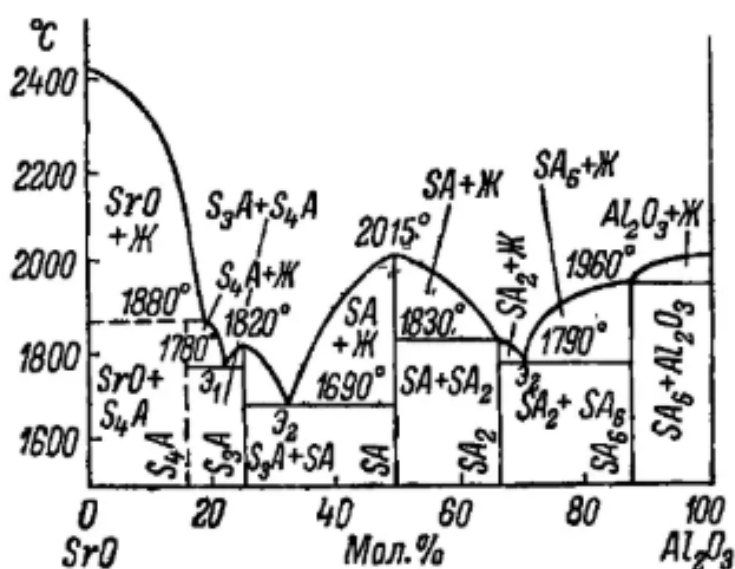


Рисунок 1.13 – Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SrO}$

(по Старжевскому [184])

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ (рис. 1.13) изучалась многими авторами, наиболее подробно Н.А. Тороповым и М. Старжевским [184]. В области $1300\text{-}2000^{\circ}\text{C}$ обнаружено пять кристаллических фаз, в том числе алюминат $4\text{SrOAl}_2\text{O}_3$, плавившийся инконгруэнтно при 1800°C с разложением на SrO и жидкость, обогащенную Al_2O_3 ; соединения $3\text{SrOAl}_2\text{O}_3$ и SrOAl_2O_3 плавятся конгруэнтно соответственно при 1820°C и 2015°C . Соединения $\text{SrO}2\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SrO}6\text{Al}_2\text{O}_3$ плавятся инконгруэнтно при 1830°C и 1960°C . При малом содержании SrO в

смеси образования гексаалюмината стронция - $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ возможно уже при 1300°C , что наблюдал Диар [185]. Следует заметить, что все фиксируемые при нагреве алюминаты стронция являются высокотемпературными соединениями с различным габитусом кристаллов – призмы, иглы, пластинки, роль которых в структуре керамического композита может проявляться по-разному на его физико-механические свойства. Особый интерес вызывает гексаалюминат стронция с пластинчатым габитусом зерен. Алюминаты стронция подобно алюминатам кальция обладает гидравлическими свойствами, что необходимо учитывать в технологии изготовления керамических изделий.

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$

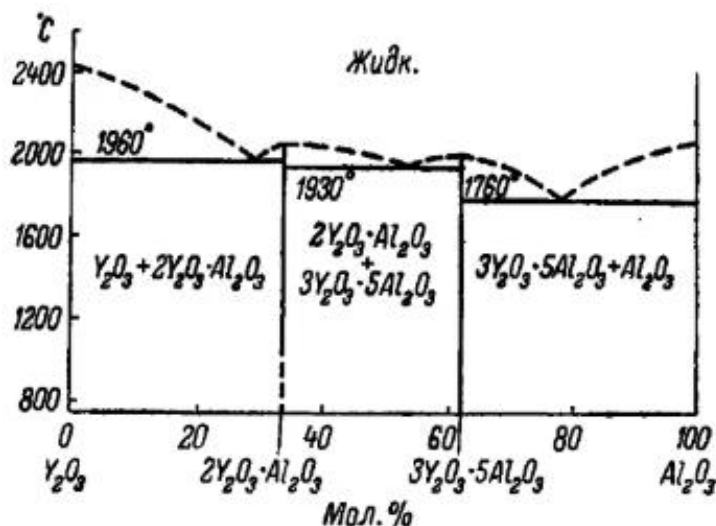


Рисунок 1.14 – Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$
(по Варшаву и Рою [184])

При высоких температурах $1400\text{-}1600^\circ\text{C}$ в систему $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (рис. 1.14) образуется соединение $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ со структурой типа граната. Кристаллы изотропны, показатель преломления - 1,815, плотность $4,65 \text{ г/см}^3$. При больших содержаниях оксида иттрия более 40 мас.% в смеси образуются соединения типа $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ кубической сингонии, подверженные полиморфизму. При высоких давлениях (порядка 5 кбар) можно получить гранат $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 400°C . Образование гранатовых связей

на границе зерен Al_2O_3 создает предпосылки для упрочнения структуры алюмоциркониевого композита.

На основе анализа диаграмм состояния оксидов, входящих в состав алюмоциркониевого композита, необходимо отметить следующее.

1. Вследствие малой взаиморастворимости основных компонентов (Al_2O_3 и ZrO_2) даже при высоких температурах (более 1600°C) химического взаимодействия не происходит. Эти оксиды следует рассматривать как основные кристаллические составляющие каркаса - матрицы структуры алюмоциркониевой керамики. При этом наиболее рациональные соотношения оксидов в составе керамики должно находиться вблизи эвтектического состава (согласно диаграмме состояния).

2. Частичная стабилизация оксидом иттрия – Y_2O_3 тетрагональной модификации диоксида циркония обусловлена образованием твердого раствора на основе ZrO_2 . Наличие метастабильных растворов в смеси имеет важное значение не только с точки зрения стабилизации и проявления «трансформационного упрочнения» материала, но потенциально придает данному оксиду активационный эффект при твердофазном спекании керамики.

3. Использование допирующей добавки оксида хрома в составе алюмоциркониевой керамики способствует активации процессов твердофазного спекания за счет образования твердых растворов, как на основе Al_2O_3 , так и на основе ZrO_2 , о чем свидетельствуют диаграммы состояния систем: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

4. Особую роль в получении высоко прочного износостойкого алюмоциркониевого композита выполняет оксид стронция – SrO в многокомпонентной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SrO}$. Согласно диаграмме состояния $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ при нагреве и малом количестве SrO в смеси образуется гексаалюминат стронция - $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ с пластинчатым габитусом кристалла, которые могут являться основой для создания в структуре керамики керамической связки с упрочняющим армирующим эффектом.

1.7. Процессы спекания керамики системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ с учетом особенностей твердофазного спекания оксидов, обладающих полиморфизмом

Спекание – важный процесс при производстве конструкционных и функциональных керамических материалов. Процесс диффузионного спекания реальных кристаллических тел отличается от идеальной модели спекания двух зерен [105]. Сформованная заготовка представляет собой конгломерат отдельных частиц, не всегда плотно соприкасающихся между собой и разделенных порами неопределенной формы. Пористость «сырой» заготовки обычно составляет около 30-50%. Поверхность соприкосновения, т. е. контактная поверхность между зернами шарообразной формы, по теоретическому подсчету составляет около $(5-10) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ в 1 см^3 зерен. Диффузионный механизм спекания самым тесным образом связан со структурой и наличием дефектов в кристаллической решетке исходных материалов. Наиболее распространёнными дефектами являются: узловые вакансии решетки, образующиеся вследствие перемещения атомов или ионов из их нормального положения в междоузлия, так называемые дефекты по Френкелю; узловые вакансии, образующиеся при перемещении атомов или ионов на поверхность кристаллов, так называемые дефекты по Шотки; дислокации – области с подобными и периодичными отклонениями в структуре кристаллов. В отличие от точечных дефектов по Френкелю и Шотки дислокации носят линейный характер [143, 144]. Чем больше дефектов имеет кристаллическая решетка и поверхность спекаемых частиц, тем больше их поверхностная энергия. При соприкосновении высокодисперсных кристаллических частиц в процессе нагревания будет происходить перенос вещества в местах контакта в направлении частицы с меньшей величиной свободной энергии, так как согласно законам термодинамики всякая система стремится к выравниванию уровней энергии. Движущей силой и энергетическим источником переноса вещества

диффузией является разность в величине свободной энергии в месте контакта вещества. В действительности эта площадь несколько больше, так как зерна имеют неправильную форму и неодинаковы по размеру. Степень и скорость спекания зависят от ряда факторов, основными из которых являются: температура и продолжительность спекания; дисперсность частиц; коэффициент диффузии. Коэффициента диффузии возрастает по мере увеличения дефектности кристаллической решетки [193], дефектность можно повысить путем введения небольшого количества добавок в состав материала [194, 195].

При спекании алюмоциркониевой керамики без приложения давления на воздухе или в различных атмосферах для полного уплотнения требуется длительное время. Кроме того, в процессе длительного спекания происходит аномальный рост зерен [196, 197].

На рис. 1.15 приведен анализ данных зависимости спекания алюмоциркониевых керамик из мелкозернистых порошков [82, 106-108, 196, 197]:

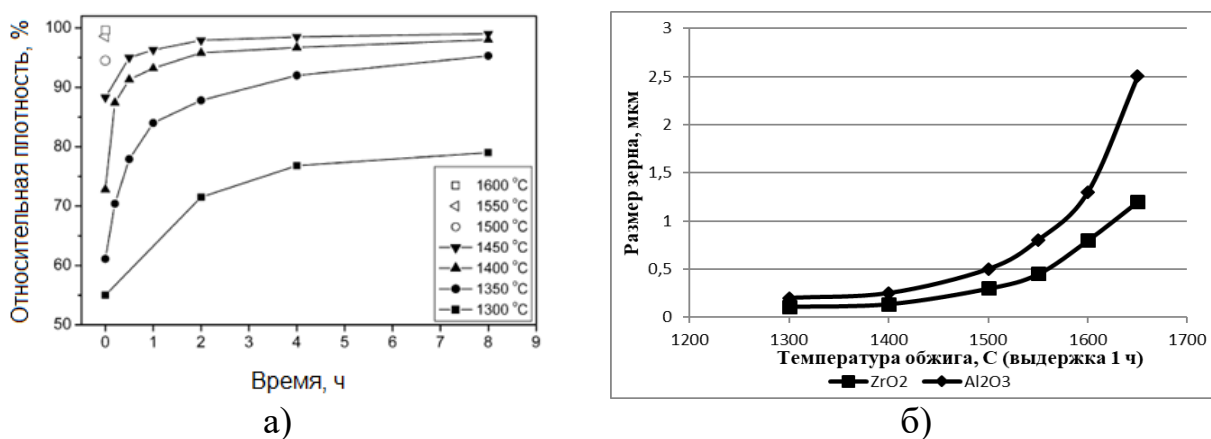


Рисунок 1.15 – Зависимости показателей спекания алюмооксидной и алюмоциркониевой керамик от температуры и времени выдержки:

а) относительная плотность алюмооксидной керамики, б) размер кристаллов алюмооксидной и алюмоциркониевой керамик

Как следует из рис. 1.15 относительная плотность керамики из оксида алюминия с увеличением температуры нагрева от 1300°C до 1600°C резко

возрастает от 55 до 96%. С увеличением температуры временной интервал интенсивного уплотнения керамики сужается. При температуре 1300°C – 1350°C полного уплотнения материала не достигается даже при длительной выдержке (около 8 часов). При температуре 1400°C-1450°C интенсивное спекание завершается при первых двух часах выдержки, дальнейшее увеличение выдержки мало сказывается на уплотнении материала. При этом относительная плотность достигает максимального значения 95-98%.

Рост кристаллов алюмооксидной керамики в зависимости от времени выдержки при разных температурах подчиняется линейному закону. С увеличением температуры угол зависимости и величина кристаллов заметно возрастает. Зависимость роста кристаллов алюмооксидной и алюмоциркониевой керамики от температуры имеет экспоненциальный характер (рис. 1.15 б), при этом для алюмооксидной керамики экспонента круче, чем для алюмоциркониевой керамики. Данные результаты накладывают ограничения на режимы спекания алюмоциркониевой керамики.

Помимо этого, существенным является тот факт, что степень стабилизации тетрагональной структуры диоксида циркония находится в обратной зависимости от размера частиц и оказывает большое влияние на фазовый состав [187]. С увеличением размера зерна температура мартенситного превращения уменьшается: чем меньше зерно, температура фазового превращения [188].

В связи с этим, одной из важных проблем является проблема роста зерна во время термической обработки. Темп роста зерна зависит, в основном, от коэффициента диффузии. Коэффициент диффузии метастабильных фаз выше, чем у зерен $m\text{-ZrO}_2$, и поэтому они могут испытывать так называемую низкотемпературную деградацию [189].

Согласно результатам [114], при спекании методом горячего изостатического прессования предел прочности керамики может достигать 2500 МПа. Исследования, направленные на изучение структуры и свойств

алюмоциркониевой керамики, полученной по технологии горячего изостатического прессования, являются актуальными.

Авторы [198] показали, что композиты из тетрагонального диоксида циркония, легированного церием (Ce-TZP)/оксида алюминия (Al_2O_3), изготовленные спеканием при температуре от 1450°C до 1600°C на воздухе с последующим горячим изостатическим прессованием при температуре 1450°C , имеют высокую прочность на излом и устойчивость к термическим ударам. Авторами [199] отмечено, что положительное влияние горячего изостатического прессования на прочность при изгибе ZrO_2 с содержанием Y_2O_3 (3 мол.%) в значительной степени зависит от процесса предварительного спекания керамики. В работе [200] установлено, что наилучшие условия для достижения высокой плотности достигаются при предварительном обжиге керамики при температуре 1400°C . В работе [201] показано, что высокочистый наноразмерный порошок оксида алюминия может быть полностью уплотнен методом ГИП спекания без дополнительных добавок при очень низких температурах, что приводит к образованию микроструктур субмикронного размера.

Прочность поликристаллических керамических материалов достаточно корректно описывается уравнением Кнудсена [202]:

$$f = Bd^{-a} \exp(-kP) \quad (1.1);$$

где B – постоянная, d – средний размер частиц, a – численный коэффициент, равный примерно 0,5, k – численный коэффициент, находящийся в пределах от 4 до 9, P – относительная пористость. Настоящее выражение не учитывает эффекты, связанные с фазовыми переходами. Неполное соответствие этого уравнения, отмечено в работе [108] для керамики из частично стабилизированного диоксида циркония при проведении горячего газостатирования (табл. 1.4). Анализируя данные табл. 1.4, можно отметить, что наибольшее влияние на прочность керамики имеет значение конечной плотности, что обеспечивается исходно малой крупностью частиц и высокой гомогенизацией получаемого материала.

Еще один важный фактор – это среда, в которой происходит спекание. Спекание в вакууме или бескислородной среде при температуре не ниже 1600°C позволяет избежать дестабилизации ZrO_2 при охлаждении и получить плотный материал. Это объясняется, в частности, возможной дополнительной стабилизацией высокотемпературных фаз ZrO_2 кислородными вакансиями, возникающими в процессе спекания.

Для того чтобы достичь высоких показателей прочности на изгиб, необходимо не допустить рост зерен, но при этом добиться высокой плотности материала требуется применение современных методов спекания алюмоциркониевого композита, в том числе методов ГИП на предварительно спеченном алюмоциркониевом композите с оптимальными параметрами плотности и размера зерна после первичного спекания (пред-спекания).

Таблица 1.4 – Влияние тетрагональной фазы поверхностных слоев керамики на основе диоксида циркония на ее прочность [108]

Параметры	Керамика		Керамика	
	ZrO ₂ +3 mol.% Y ₂ O ₃	(серия 1)	ZrO ₂ +4 mol.% Y ₂ O ₃	(серия 2)
	Режим спекания *T _s , К		Режим спекания T _s , К	
	1623	1773	1773	1773+1773
Плотность, g/cm ³	5,99	5,99	5,98	6,13
Пористость, %	1,5	1,5	1,64	Нет**
Прочность на изгиб, МПа	720±20	720±20	1026±30	1400±20
Размер зерна, μm	0,20±0,05	0,6±0,1	0,6±0,3	1,6±0,3
Содержание для Т-фазы (%)***	1,0080 (43)	1,0100 (30)	1,0170 (71)	1,0170 (61)
Содержание другой фазы, (%)	1,0155 (57) Не обнаружена	1,0157 (70) Не обнаружена	M*****(4) *****(25)	M (8) F(17)

* T_s – температура спекания.

** - авторам неизвестна теоретическая плотность PSZ-керамики после НР, поэтому посчитать пористость невозможно. Значение ρ_{теор} PSZ-керамики составляет 6,1 g/cm³.

*** - содержание Т-фазы.

****F – кубическая фаза (флюорит)

***** M – моноклинная фаза.

1.8. Спекание алюмоциркониевой керамики в режиме горячего изостатического прессования

Фундаментальные исследования в области физики конденсированных сред, техники высоких давлений и температур позволили разработать аппаратуру, использующей в качестве рабочей среды сжатый газ, что дает возможность проводить баротермическую обработку достаточно крупных, сложной конфигурации изделий при значительных временах экспозиции. Эта технология в настоящее время известна как горячее изостатическое прессование (ГИП или HIP) [116].

Процесс горячего изостатического прессования предусматривает помещение в камеру газостата холодной заготовки, ее нагрев с одновременным повышением давления прессования. В процессе горячего изостатического прессования реализуется одновременное воздействие на спекаемый материал температуры и давления. Горячее изостатическое прессование позволяет, благодаря изотропной природе находящегося под высоким давлением газа, обеспечивать равномерное уплотнение изделия сложной формы. Эту технологию можно использовать для непосредственного спекания порошковых материалов или для дополнительного доспекания деталей после свободного обжига. При этом достигается максимально высокая плотность и низкая пористость материала. В качестве рабочей среды-газа при ГИП чаще всего используют аргон, гелий или азот (редко) [116]. Газы должны иметь высокую чистоту и обладать высокой степенью уплотнения. Преимуществом технологии ГИП является значительное снижение температуры, необходимой для спекания (на 10-15%), что связано с действием приложенного давления. Баротермическая спекание способствует формированию мелкозернистой структуры материала, которая определяет его высокие механические свойства.

В табл. 1.5 приведены характеристики алюмоциркониевой керамики спеченной с применением технологии горячего изостатического прессования.

Таблица 1.5 – Характеристики алюмоциркониевой керамики после ГИП спекания [114, 198-201]

Параметры режима и свойства керамики	Состав керамики		
	(4Y, 4Ce) – TZP*	(4Y, 4Ce) – TZP*/25мас. % Al ₂ O ₃	(2,5Y, 5,5Ce) – TZP*/25 мас.%Al ₂ O ₃
Температура спекания, °С	1400-1450	1400-1450	1400-1450
Рабочая среда	Ar	Ar+O ₂	Ar+O ₂
Кажущаяся плотность, г/см ³	6,06	5,38	5,40
Прочность при изгибе, МПа	840	1050	1090
Модуль упругости, ГПа	195	255	254
Твердость по Виккерсу, ГПа	12,6	11,8	15,0
Трещиностойкость K _{1с} , МПа·м ^{1/2}	10,6	6,3	6,1

* TZP – диоксид циркония, частично стабилизированный иттрием и церием

Как следует из табл. 1.5 применение технологии горячего изостатического прессования позволяет достичь высокой плотности керамики при достаточно низкой температуре и за короткое время выдержки.

В работах [114, 198-201] образцы керамики подвергли ГИП-процессу при P-(давление) 150-196 МПа; температура-T=1400-1600°С и выдержка 1,0-1,5 ч в атмосфере Ar (80-97 об.%) + O₂ (20-3 об.%). После ГИП-процесса плотность образцов повышалась от 94-95 до 100% теоретического значения, при этом не наблюдался переход t-m фазы после низкотемпературного старения, которое проводили в течение 1500 ч на воздухе при T = 250°С. После проведения жесткого ускоренного старения (P = 1 МПа, T = 180°С в течение 20 часов) содержание моноклинной фазы в обожженных образцах было 60 об.%, а в образцах после дополнительного ГИП-процесса содержание моноклинной фазы было лишь 8-15 об.% [200, 201].

Фазовая стабильность и стойкость к низкотемпературной деградации циркониевой керамики зависит от размера и формы зерна, наличия стабилизирующих добавок и относительной плотности. Вероятность фазового превращения снижается с уменьшением размера зерна. Присутствие оксида алюминия в керамике препятствует росту кристаллов диоксида

циркония и тем самым стабилизирует тетрагональную фазу. Следовательно, технология горячего изостатического прессования позволяет достичь высокой плотности и минимального зерна материала при умеренной температуре спекания и коротком времени воздействия, что обеспечивает высокую стабильность к деградации и износостойкости керамики.

1.9. Заключение, постановка цели и задач исследования

Представленный анализ современного состояния науки и практики в области технологии алюмоциркониевых керамических материалов различного назначения позволяет сделать следующие заключения.

Керамические материалы на основе оксидов алюминия и циркония, благодаря высокому уровню физико-механических свойств и технологических возможностей, широко востребованы в различных областях техники и медицинской практике. В последние десятилетия особое внимание уделено разработке алюмоциркониевой керамики, сложенной из корундовой матрицы с наполнением диоксидом циркония. Имеются публикации по созданию такого композита, обладающего повышенной износостойкостью при работе различных пар трения. Достижение высоких физико-механических свойств алюмоциркониевой керамики определяется многими факторами, включающие структурно-фазовые характеристики исходных компонентов и их активность, гомогенность шихты и равномерность уплотнения при формообразовании изделий, физико-химические процессы спекания и формирования структуры при обжиге. Многофакторная зависимость физико-механических свойств керамики определяет особую сложность как на стадии разработки составов керамики, так и при установлении технологических режимов изготовления материала и изделий на его основе.

Существующая информация по получению алюмоциркониевой керамики носит бессистемный набор экспериментальных данных, касающихся или отдельных составов допированных различными добавками или отдельных технологических операций при изготовлении материала.

Для достижения повышенного уровня физико-механических свойств алюмоциркониевой керамики, обеспечивающих ей высокую износостойкость при длительной эксплуатации, необходимо осуществить системные исследования в соответствии с классической схемой: Состав – Технология – Структура – Свойства.

Цель работы: разработка составов и технологии получения алюмоциркониевой керамики повышенной прочностью и износостойкостью с добавками SrZrO_3 и Cr_2O_3 .

Задачи для достижения поставленной цели:

1. Исследование химического, структурно-фазового и дисперсного составов исходных компонентов – глинозема, диоксида циркония с позиции высокой чистоты материала, стабильности фазового состава.
2. Исследование процессов измельчения с применением различного оборудования при получении субмикронного состояния порошков основных компонентов – оксидов алюминия и циркония для достижения высокой плотности обожжённых изделий.
3. Исследование физико-химических процессов, протекающих при спекании в интервале температур 20-1650°C оксидов алюминия, циркония и их смесей, определение рационального соотношения оксидов алюминия и циркония в шихте при создании матрицы алюмоциркониевой керамики в системе Al_2O_3 - ZrO_2 .
4. Исследование процессов формирования керамической связки на основе гексаалюмината стронция - $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ на зернах корунда путем введения прекурсора - SrZrO_3 в водные суспензии шихты с равномерным распределением кристаллов пластинчатого габитуса.
5. Разработка состава и базовой технологии получения алюмоциркониевой керамики с повышенными физико-механическими свойствами. Практическая реализация полученных результатов в области медицины (ортопедии).

Глава 2. Характеристики исходных материалов. Методы исследования и испытания свойств. Методология работы.

2.1. Характеристики исходных материалов

В качестве основных исходных компонентов при разработке алюмоциркониевой керамики в соответствии с поставленной целью и задачами были:

- глинозем марки СТ 3000 SG, производитель Almatix GmbH (Германия) CAS 1344-28-1;

- диоксид циркония, стабилизированный 5,5 мас.% оксида иттрия (далее 3Y-ZrO₂), марки PSZ-5.5Y, производитель Stanford Materials Corporation (США) CAS 64417-98-7;

- оксид хрома марки Green "F3", производитель Projector GmbH (Германия, Япония) CAS 1308-38-9;

- карбонат стронция марки «В», производитель Solvay GmbH (Германия) CAS 1633-05-2;

- нестабилизированный диоксид циркония марки CZE-M1 производство, Saint-Gobain ZirPro (Китай) CAS 1314-23-4;

- диоксид циркония, стабилизированный 5,5 мас.% оксида иттрия марки ДЦИ-3, производство «ЧМЗ» (Россия) по ТУ 344-2000;

- диспергатор марки DolapixCE 64, производство ZSCHIMMER & SCHWARZ GmbH & Co KG CHEMISCHE FABRIKEN (Германия) в качестве разжижителя;

- полиэтиленгликоль марка 2000, производитель ЗХК «ЭКОТЕК» (Россия) по ТУ 2483-008-71150986-2006 в качестве пластификатора;

- поливиниловый спирт марки 16/1, производство Россия по ГОСТ 10779-97 в качестве органической связки.

Ниже приведены физико-химические характеристики основных исходных материалов.

2.1.1. Характеристики основного исходного компонента – глинозема

В табл. 2.1 приведены свойства глинозема марки СТ 3000 SG из паспортных данных.

Таблица 2.1 – Физико-химические характеристики глинозема марки СТ 3000 SG CAS 1344-28-1

Химический состав		Размер частиц		Основная фаза
Наименование вещества	Содержание	D50	0,5 мкм	
Al ₂ O ₃	99,822%	D90	2,4 мкм	α-фаза
Na ₂ O	0,08%	Удельная поверхность 7,04 м ² /г.		
SiO ₂	0,0133%			
Fe ₂ O ₃	0,0116%			
CaO	0,0120%			
MgO	0,0561%			

2.1.2. Характеристики основного исходного компонента – диоксида циркония, стабилизированного 5,5 мас.% оксидом иттрия марки PSZ-5.5Y

В табл. 2.2 приведены свойства диоксида циркония марки 3Y-ZrO₂ PSZ-5.5Y по данным производителя.

Таблица 2.2 – Физико-химические характеристики диоксида циркония марки 3Y-ZrO₂ PSZ-5.5Y CAS 64417-98-7

Химический состав		Размер частиц		Основная фаза
Наименование вещества	Содержание	D10	He нормировано	
ZrO ₂ +HfO ₂	не менее 94,0%	D50	0,3 мкм	He нормировано
Y ₂ O ₃	5,25±0,5%	D90	He нормировано	
SiO ₂	He более 1% в сумме			
Na ₂ O				
Fe ₂ O ₃				
TiO ₂				

Примечание: D10 – диаметр, меньше которого на интегральной кривой 10% зёрен; D50 – диаметр, меньше которого на интегральной кривой 50% зёрен; D90 – диаметр, меньше которого на интегральной кривой 90% зёрен.

2.1.3. Характеристики оксида хрома марки Green “F3”

В табл. 2.3 приведены свойства Cr_2O_3 марки Green “F3”.

Таблица 2.3 – Физико-химические характеристики исходного порошка Cr_2O_3 марки Green “F3” CAS 1308-38-9

Химический состав		Размер частиц
Наименование вещества	Содержание	Не нормирован
Cr_2O_3	не менее 99,5%	
SO_4	не более 0,01%	

2.1.4. Характеристики карбоната стронция марки «В»

Карбонат стронция предназначен для синтеза цирконата стронция - SrZrO_3 .

В табл. 2.4 приведены свойства SrCO_3 марки «В».

Таблица 2.4 – Физико-химические характеристики исходного порошка SrCO_3 марки «В» CAS 1633-05-2

Химический состав		Размер частиц
Наименование вещества	Содержание	Не нормирован
$\text{SrCO}_3 + \text{BaCO}_3$	не менее 99,5%	
BaO	не более 1,9%	
SO_3	не более 0,5%	

2.1.5. Характеристики нестабилизированного диоксида циркония марки CZE-M1

Нестабилизированный диоксид циркония марки CZE-M1 предназначен для синтеза цирконата стронция - SrZrO_3 .

В табл. 2.5 приведены свойства ZrO_2 марки CZE-M1.

Таблица 2.5 – Физико-химические характеристики исходного порошка ZrO₂ марки CZE-M1 CAS 1314-23-4

Химический состав		Размер частиц	
Наименование вещества	Содержание	D10	0,1 мкм
ZrO ₂ +HfO ₂	99,85 %	D50	0,2 мкм
Na ₂ O	Менее 0,15 %	D90	1,4 мкм
SiO ₂		Удельная поверхность 14,29 м ² /г.	
Fe ₂ O ₃			
CaO			
TiO ₂			
MgO			
Al ₂ O ₃			

2.2. Методы исследования и испытания

2.2.1. Физико-химические методы исследования

Рентгенофазовый анализ. Физической основой рентгенофазового анализа (РФА) является дифракция рентгеновских лучей (длина волн от 10⁻¹⁴ до 10⁻⁷ м) при прохождении сквозь кристаллическую решетку вещества. Метод рентгенофазового анализа применим для определения различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом.

В методе РФА, использующем явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке, применяется излучение с известной длиной волны имеющей порядок величины межатомных расстояний в кристалле.

Целью рентгенофазового анализа является идентификация вещества в смеси по набору его межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на рентгенограмме. Для этого, согласно закону Брегга – Вульфа, возникающие пики соответствует условию: $2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$, где d – межплоскостное расстояние, θ – угол дифракции, λ – длина волны рентгеновского излучения, n – номер дифракционного пика [118].

РФА исходных порошков, синтезируемых материалов и обожженных образцов проводился на дифрактометре марки ДРОН – 3М производство Россия с использованием CuK_α -излучения ($2\theta = 20\div 80$ град). Скорость съемки образцов составляла 4 град/мин, напряжение анод-катод 35 кВ, анодный ток 25 мА. Дополнительно проводились исследования на рентгеновском дифрактометре тип ARL X'TRA производство Bruker (Германия) с использованием CuK_α -излучения ($2\theta = 20\div 80$ град) при параметрах аналогичных ранее указанным.

Определение вещества в смеси проводилось методом анализа относительной интенсивности соответствующих линий на рентгенограмме, также использовался метод определения количественного состава фаз, зафиксированных по рентгенограммам анализируемых объектов методом Ритвельда с использованием программного обеспечения Maud.

Расшифровку полученных дифракционных картин производили, используя базу данных PDF-4.

Термический анализ. Термоаналитический метод представлен двумя анализами:

- дифференциальный термический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДТА, ДСК) – позволяют анализировать термические эффекты физических и химических процессов (фазовые переходы, реакции);

- термогравиметрия или термогравиметрический анализ (ТГ или ТГА)

- изменение массы при испарении, разложении и взаимодействии с атмосферой.

Использование двух анализов позволяет исследовать химические реакции, физико-химические превращения, происходящих при нагревании в композиционных материалах между отдельными соединениями.

Термический анализ исследуемых композиции в работе проводили с помощью термоанализатора марки STA 449 F3 производство фирмы NETZSCH (Германия) в интервале температур от 20 до 1600°C в атмосфере и

в инертной среде (аргон) с эталоном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. При синхронном ТГ-ДТА/ДСК – анализе одновременно измеряются изменение теплового потока и массы пробы как функции от температуры и времени.

Растровая электронная микроскопия. Свойства керамических материалов зависят от их микроструктуры, в том числе от морфологии, размера частиц, межзеренных дефектов, расположения компонентов в матрице материала и т.д. Для исследования микроструктуры в работе использовался растровый (сканирующий) электронный микроскоп (далее РЭМ) модель JSM-6010 с термической эмиссией производство компания JEOL (Япония). Микроскоп имеет разрешением 4-5 нм для визуализации поверхности и обеспечивает увеличение до 300000 крат. Микроскоп JEOL JSM-6010 имеет детектор вторичных электронов, что обеспечивает исследования образцов без напыления при низком вакууме.

РЭМ JSM-6010 обеспечивает также проведение элементного анализа, с построением карты распределения концентрации элементов за счет комплектации рентгеновским энергодисперсионным спектрометром с кремний-дрейфовым безазотным детектором. Данная функция позволяет, проводить исследования, совмещающие данные о химическом составе и морфологии микроструктуры образца. РЭМ JSM-6010 имеет следующие характеристики диапазон анализируемых элементов от C до U, разрешение ≤ 133 эВ. Образцами для исследования являлись как спеченные образцы, так и образцы исходных порошкообразных материалов. Анализ данных РЭМ JSM-6010 проводился встроенным программным обеспечением SmartSEM.

Рентгенофлуоресцентный анализ. Определение элементного состава используемых исходных компонентов и экспериментальных материалов производилось методом рентгенофлуоресцентного анализа. Метод основан на возбуждении атомов исследуемого вещества рентгеновским излучением, с переходом электронов атома на более высокие энергетические уровни. Переход атома в основное состояние сопровождается выделением кванта с

определенной энергией, характерной для того или иного атома. Интенсивность потока квантов с определенной энергии позволяет судить о количестве того или иного элемента в исследуемом веществе.

В работе был использован последовательный рентгенофлуоресцентный спектрометр марки ARL PERFORM'X компании Thermo Scientific (Швеция) с мощностью излучения до 4,2 кВт, анализируемой площадью от 0,5 до 35 мм, возможностью определения до 90 химических элементов от Be до U и широкий динамический диапазон (от уровней ppm до 100%).

Пробу помещают в волновом рентгено-флуоресцентном спектрометре «ARL PERFORM'X 2500 XRF» анализируемой поверхностью вниз в кассету и закрепляют центрирующим кольцом в измерительной камере спектрометра. Проведят измерения в среде вакуума. Обработка полученных результатов измерения проводилась на ЭВМ спектрометра с помощью программного обеспечения UniQuant 5.

Лазерная гранулометрия. При исследовании гранулометрического состава исходных порошков, порошков композиции после помола, смеси композиции и полученного пресс-порошка был использован физический метод лазерной дифракции, основанный на физическом эффекте рассеяния электро-магнитных волн.

Для анализа использовались лазерный анализатор типа Analysette 22 фирмы «FRITSCH» (Германия) с диапазоном измерения 0,01-1000 мкм и рентгеновский анализатор размеров частиц тип BI-XDC производство «Brookhaven» (США), диапазон измерений от 0,001 до 5 мкм.

Схема измерения в обоих случаях одинакова. Частицы в параллельном лазерном луче рассеивают свет на постоянный телесный угол, величина которого зависит от диаметра частиц. Линза собирает рассеянный свет кольцеобразно на детекторе, который установлен в фокальной плоскости линзы. С помощью комплексной математики из распределения интенсивности рассеянного света можно рассчитать распределение частиц по размерам в коллективе рассеивающихся частиц. В результате получают

диаметр частицы лазерной дифракции, диаметр которой эквивалентен шару с одинаковым распределением рассеянного света. Измеряются средние объемные диаметры, и получающееся распределение частиц по размерам является распределением по объему.

Полученные данные являются результатом не менее чем 320 непрерывно происходящих измерений, осуществляемых фотодетекторами в течение 30 сек., что обеспечивает их высокую точность и воспроизводимость. В результате обработки полученных данных на ЭВМ прибор по каждому диапазону значений размеров частиц выдает в виде цифр, кривых распределения и гистограмм по гранулометрическому составу порошка, в том числе распределение частиц по занимаемому объему, соответствующее среднее значение, процентное содержание частиц каждой фракции, а также значение удельной поверхности порошка ($\text{см}^2/\text{см}^3$).

Водородный показатель $pH = - \lg [H +]$ – мера активности ионов водорода в растворе вещества. Данный показатель имеет важное значение при разработке состава керамики, т.к. метод приготовления шихты с помощью водных суспензий является оптимальным и обеспечивает гомогенизацию компонентов композиции. Измерение показателя pH исходных компонентов необходимо для установления критериального показателя pH для смеси всех компонентов композиции в водной среде. Знание показателя pH суспензии композиции в процессе подготовки также имеет важное значение для сохранения реологических свойств суспензии, что обеспечивает равномерность распределения компонентов в смеси и эффективность методов помола.

Измерение показателя pH проводилось ионометрическим методом при помощи милливольтметра-ионометра ЭДС. Оценка проводилась по pH-метру (модель pH-420 производство Россия). pH-метр модель pH-420 обеспечен датчиком температурной компенсации, стеклянным электродом. Диапазон измерений pH от 0 до 12, дискретность 0,01, точность измерений 0,02.

Для измерения уровня pH исходных сухих компонентов проводилось на заранее подготовленном растворе (суспензии) исследуемого компонента с водой в соотношении 20/80%, где 20% это содержание твердого компонента, 80% вода. Все суспензии при контроле и подготовке шихты готовились с деионизованной водой проводимостью не более 5 мксм. Контроль проводимости воды осуществлялся при помощи кондуктометра марки COM80.

2.2.2. Методы испытания физико-механических свойств

Для проведения испытаний сыпучих материалов, в том числе исходных компонентов и пресс-порошка, отбирается порошок исследуемого вещества по ГОСТ 23148-98 методом случайной выборки. При необходимости допускается дополнительно проводить пробоподготовку методом квартования.

Перед изготовлением образцов полученного материала пресс-порошок подвергается увлажнению. Образцы изготавливают из увлажненного пресс-порошка методом осевого двустороннего прессования при заданном давлении. После прессования образцы обжигаются на воздухе с последующим горячим изостатическим прессованием.

Обожжённые образцы подвергаются шлифованию и полированию до чистоты поверхности в соответствии с требованиями: EN 843-1 (ISO 14704:2016) при испытаниях прочности на изгиб; ГОСТ 473.6-81 при испытаниях прочности на сжатия; EN 843-2 при испытаниях модуля Юнга EN 623-2 при испытаниях плотности и пористости; ИСО 23146 при испытаниях на трещиностойкость; EN 843-4 при испытаниях поверхностной твердости методом Виккерса.

Перед началом испытаний образцов проводится визуальный осмотр объекта испытания на наличие сколов, включений, трещин, расслоений. Визуальный осмотр проводят при помощи лупы просмотровой ЛП-1-4Х ГОСТ 25706, с применением светового оборудования (настольной лампы ГОСТ 17677). Внешний вид образцов, допустимые предельные отклонения

размеров приведены на рис. 2.1. Образцы должны иметь фаски, выполненные вдоль образца.

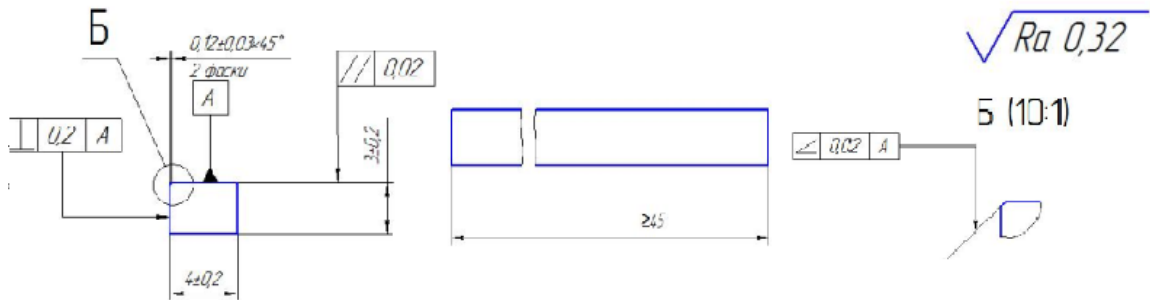


Рисунок 2.1 – Образец для испытаний керамики в виде балочки длиной (45 ± 4) мм, высотой $(3\pm 0,2)$ мм, шириной $(4\pm 0,2)$ мм

Кажущаяся плотность — это отношение массы тела к занятому им объему, включая поры. Определение кажущейся плотности (водопоглощения и открытой пористости керамики осуществлялось методом насыщения жидкостью и гидростатическим взвешиванием испытуемых образцов в соответствии с ГОСТ 2409-95. В сушильном шкафу SNOL 20/300 проводили сушку образцов при температуре 110-135°C в течение 2 ч. После сушки образцы охладались в эксикаторе с силикагелем до комнатной температуры. С помощью лабораторных весов Pioneer PA214C с приставкой для гидростатического взвешивания выполняли измерения. Кажущая плотность образцов вычислялась по формуле (2.1):

$$\rho_K = \frac{m_c \rho_{ж}}{m_H - m_B}; \quad (2.1)$$

где m_c – масса сухого образца, m_H – масса пропитанного водой образца, m_B – масса погруженного в воду образца, $\rho_{ж}$ – плотность воды ($\rho_{ж} = 1,0$ г/см³).

Относительную плотность определяют, как отношение кажущейся плотности к истинной плотности и выражают в долях единицы либо в процентах. Она представляет собой объемную долю твердого вещества в образце.

Методика определения предела прочности керамических образцов при статическом изгибе. Метод основан на определении разрушающей предельной статической нагрузки, приложенной в двух точках к образцу, свободно лежащему на двух опорах (четырёхточечный изгиб).

В начале определяют размеры исследуемых образцов в поперечном сечении (ширина h , высота b) с погрешностью не более 0,05 мм.

Образцы помещают на поверхность нижних цилиндрических опор, максимально перпендикулярно направлению осей опор. Расстояние между нижними опорами l составляет 40 мм, при нагружаемом промежутке 20 мм. Производят центровку образца относительно точки приложения внешней нагрузки. Центр образца должен располагаться на расстоянии, не превышающем 0,2 мм от места приложения внешней силы.

Схема нагружения образца при испытаниях приведена на рис. 2.2. Нагружение образцов производить со скоростью не более 0,5 мм/мин. Испытания проводятся до полного разрушения образца с фиксацией максимального усилия разрушения F с точностью не менее $\pm 1\%$.

Показатель прочности на изгиб каждого керамического образца рассчитывают по формуле (2.2):

$$\sigma_{\text{изг}} = 3Fa/bh^2, \quad (2.2)$$

где $\sigma_{\text{изг}}$ – прочность на изгиб, МПа; F – максимальное усилие разрушения, Н; a – плечо изгибающего момента; b – ширина образца, мм; h – толщина образца перпендикулярно направлению действующей силы, мм.

Полученные значения прочности на изгиб округляют до 1 МПа.

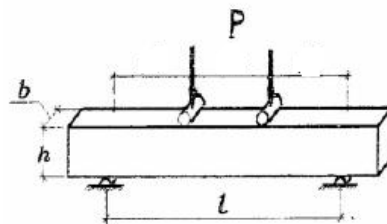


Рисунок 2.2 – Схема испытаний на прочность при 4-х точечном изгибе

Методика определения трещиностойкости (вязкость разрушения) при статическом изгибе образца. На одной стороне образца (рис. 2.2) механически наносят надрез (рис. 2.3). Нанесение надреза осуществляется в две стадии. На образцах алмазным диском шириной 1 мм ГОСТ 32833 (размер С) прорезать паз глубиной 0,5 мм (размер В). Затем вручную с использованием лезвия бритвы и абразивной пасты зернистостью 1 мкм углубить надрез (одновременно на всех испытуемых образцах) до 0,8..... 1 мкм (размер D).

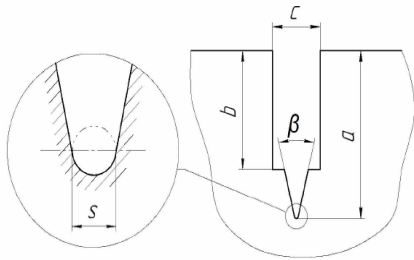


Рисунок 2.3 – Форма и надрез на образце

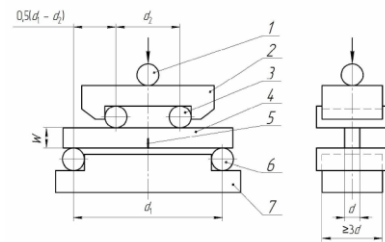


Рисунок 2.4 – Схема проведения испытаний по определению трещиностойкости

Определить поперечные размеры образцов измерительными средствами с погрешностью не более 0,05 мм (ГОСТ 8.051). Допускаемое отклонение размеров в поперечном сечении отдельного образца по всей его длине не должно превышать 0,1 мм. Изогнутость образцов материала не должна превышать 1% длины. Измерить длину механического надреза (размер а) его вершины с помощью микроскопа МБС-9.

Испытания проводят на универсальном измерительном комплексе Instron 3366, со следующим характеристиками минимальная нагрузка 1 кН; максимальная нагрузка 100 кН.

Образцы устанавливают на поверхность нижних опор, надрезом вниз таким образом, чтобы ось образца была перпендикулярна направлению осей цилиндрических опор. Произвести центровку положения образца так, чтобы надрез был смещен на расстояние не более 0,5 мм от линии нагрузки универсального измерительного комплекса Instron 3366. Расстояние между

нижними опорами l составляет (25-30) мм. Схема установки образца указана на рис. 2.4

Произвести нагружение образцов со скоростью движения захватов испытательной машины равной 0,5 мм/мин. Испытания проводят до полного разрушения образца с фиксацией максимального усилия разрушения с погрешностью не более $\pm 1\%$.

Определить относительную глубину надреза (отношение глубины надреза к толщине образца), величина которой должна находиться в диапазоне (0,2-0,3) мм. Вычислить трещиностойкость - $K_{Ic,SEVNB}$ керамического материала, используя следующую расчетную формулу (2.3):

$$K_{Ic,SEVNB} = \frac{F}{B\sqrt{W}} \cdot \frac{S_1 - S_2}{W} \cdot \frac{3\sqrt{a}}{2(1 - \alpha)^{1.5}} \cdot Y^* \quad (2.3.)$$

где

$$Y^* = 1,9887 - 1,326\alpha - \frac{(3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2)\alpha(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)^2}$$

где: a – относительная глубина надреза, $a = a/W$; F – нагрузка разрушения, МН; S_1 – расстояние между центрами нижних опор, м; S_2 – расстояние между центрами верхних опор, м; B – ширина образца, м; W – толщина образца, м; a – среднее значение глубины концентратора, м. Полученные значения трещиностойкости округлять до 0,1 МПа*м^{1/2}.

Измерение микротвёрдости проводилось в соответствии с ГОСТ 9450-76 (СТ СЭВ 1195–78) методом вдавливания алмазных наконечников по восстановленному отпечатку четырёхгранной пирамидой с квадратным основанием (по Виккерсу) на микротвердомере ПМТ-3. Образцы устанавливались на предметном столике прибора таким образом, чтобы не происходило его смещения, прогиба или поворота, а исследуемая поверхность была перпендикулярна оси алмазного наконечника. Выбрать место измерения на поверхности образца таким образом, чтобы расстояние от центра отпечатка до края изделия было не менее двойного размера отпечатка.

Измерения производятся при нагрузке 5 Н, плавно вдавливая индентор в поверхность керамического материала. Осуществить выдержку при заданной нагрузке в течение 5 секунд и произвести разгрузку индентора.

Проводится не менее трёх измерений не менее чем на двух образцах. Расстояние между отпечатками должно быть не менее тройного размера отпечатка.

Измерить размер диагоналей (d_1 , d_2) отпечатков с точностью $\pm 0,5$ мкм, рассчитать среднее арифметическое длин обеих диагоналей квадратного отпечатка (d). Измерение размеров отпечатков выполняется на микроскопе в светлом поле с погрешностью отсчета $\pm 0,5$ от наименьшего деления шкалы при объективе увеличения 30-40 крат.

Значение твердости по Виккерсу керамики HV вычислить по формуле (2.4):

$$HV = 1,854 \frac{F}{d^2}, \quad (2.4.)$$

где: F – нагрузка на индентор, Н; d – среднеарифметическое длин обеих диагоналей квадратного отпечатка, мкм.

Расчётное значение микротвердости (HV) в ГПа выполняется с помощью программного обеспечения (Excel). Нагружение должно осуществляться плавно, без толчков. Продолжительность выдержки нагрузки составляет не менее 3 секунд.

Измерение коэффициента трения проводятся по схеме «диск-колодка». Опытные образцы материала изготавливаются в виде «диска» (рис. 2.5) из керамического материала и «колодки» (рис. 2.6) из полиэтилена сверхвысокомолекулярной массы. Испытания проводят на машине трения типа ИИ 5018, путем измерения момента трения [Н*м] при фиксированной нагрузке. Испытание выполняется в следующей последовательности: установить «колодку» из исследуемого материала в держатель. Установить на пульте управления скорость вращения диска 100 об/мин. (Допускается скорость 50 об/мин). Плавно опустить каретку с закрепленной «колодкой» до

соприкосновения с «диском», не допуская при этом удара. С помощью винтовой пары нагрузить каретку усилием 300 Н.

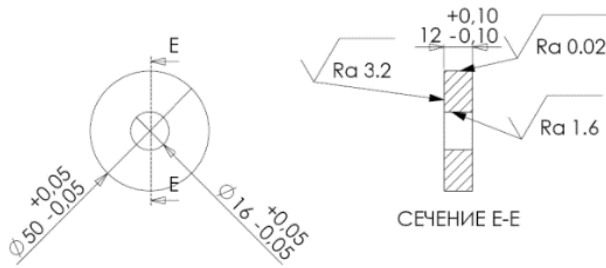


Рисунок 2.5 – Диск из керамического материала для оценки коэффициента трения в паре керамика - полиэтилен

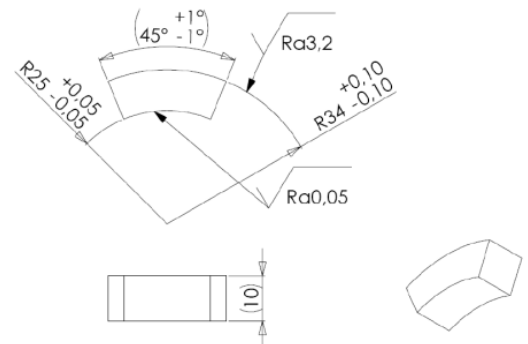


Рисунок 2.6 – Колодка из сверхвысокомолекулярной массы для оценки коэффициента трения в паре керамика - полиэтилен

Произвести приработку образца материала до соприкосновения «колодки» с «диском» по всей площади поверхности контакта и разгрузить каретку. Испытания проводить в течение 5 мин или 500 циклов. Температура испытательной среды комнатная. Снять диск и колодку с испытательной машины, провести визуальный осмотр и фотофиксацию образцов.

2.3. Методология работы

Методология работы базируется на рабочей гипотезе, заключающейся в возможности достижения высоких значений плотности, прочности и износостойкости алюмоциркониевой керамики за счет формирования керамической связки в виде гексаалюмината стронция, повышения прочности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ добавкой оксида хрома и исключения рекристаллизационного роста кристаллов матрицы композита дополнительным горячим прессованием обожжённых изделий при температурах ниже температуры основного обжига.

2.4. Структурно-методологическая схема исследования

В соответствии с рабочей гипотезой структурно-методологическая схема исследования показана рис. 2.7.

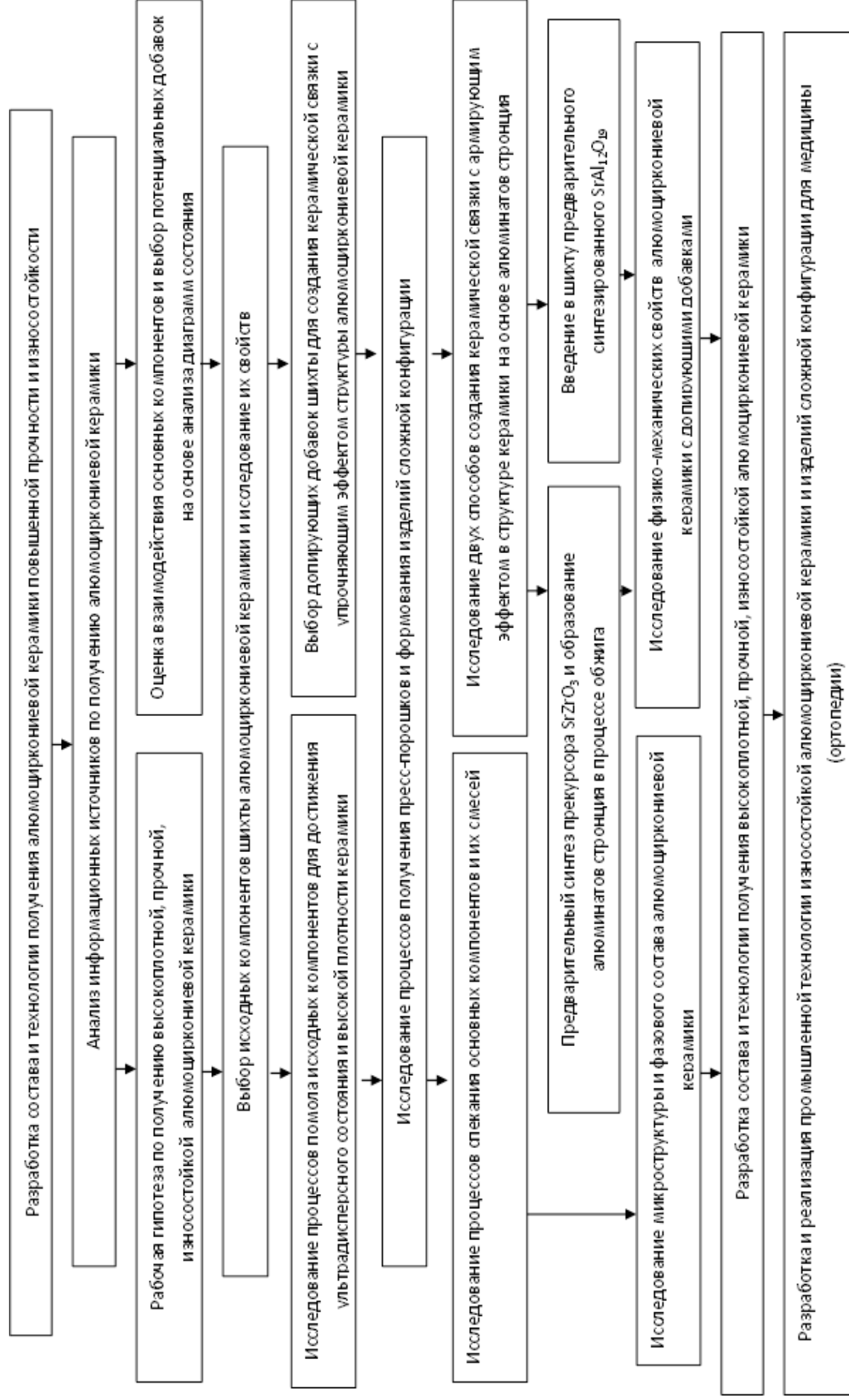


Рисунок 2.7. Структурно-методологическая схема исследования

Глава 3. Физико-химические процессы формирования структуры и свойств высокопрочной, износостойкой алюмоциркониевой керамики

В соответствии с поставленной целью, задачами, современными научно-техническими тенденциями по получению алюмоциркониевой керамики с высокими физико-механическими свойствами в данной главе изложены основные результаты исследований физико-химических процессов, протекающих при взаимодействии компонентов шихты по операционному циклу технологии композитной керамики на основе системы $Al_2O_3-ZrO_2$.

На первом этапе необходимо было осуществить научно обоснованный выбор исходных компонентов, включая оксиды алюминия, циркония и допирующих добавок, участвующих в образовании алюмоциркониевой керамики; оценить исходное структурно-фазовое состояние компонентов и исследовать приемы активации и достижения ультрадисперсного состояния порошков механическим измельчением.

Для получения качественного продукта – композиционной керамики необходимо обеспечить высокую гомогенность состава на операциях смешения, получения пресс-порошка и формообразования. Следовательно, технологические приемы, режимы процессов должны быть аргументированы и исследованы.

Важный этап в технологии изготовления керамики – процесс обжига. Процессы спекания алюмоциркониевой керамики мало изучены и представляют сложную и в то же время важную научно-техническую задачу. Это связано с тем, что процесс спекания твердофазный, химического взаимодействия между основными компонентами при приемлемых температурах нагрева не происходит, диоксид циркония находится в метастабильном состоянии, роль допирующих малых добавок не определена.

Выбор режимов обжига, способа введение добавок в состав должны обеспечить керамическому материалу высокую плотность, мелкозернистую структуру, определенное соотношение модификационных форм в кристаллах ZrO_2 . Это необходимо для максимального проявления упрочнения алюмоциркониевой керамики за счет механизмов трансформации, фрагментарности структуры и её армирования. Для установления режимов, технологических приемов, обеспечивающих положительный результат, потребовались корректное выполнение исследований, результаты которых представлены в этой главе.

3.1. Исследование влияния субмикронных порошков из оксидов алюминия и циркония, полученных механическим измельчением, на плотность керамики

В керамической технологии процесс измельчения исходных материалов и промежуточных продуктов играет важную роль в достижении целевых свойств получаемых керамических изделий. Важность этой технологической операции и оценки качества измельченного порошка в современном конструкционном материаловедении приобретает особое значение в связи с ужесточением требований к физико-механическим свойствам керамики, в том числе – ударопрочности, термоударной устойчивости, износостойкости и др.

Выполнение этих требований возможно путем создания высокоплотной, прочной керамики на основе оксидов, а также нитридов, карбидов, боридов [105]. При этом необходимо использовать высокочистые, высокодисперсные исходные компоненты при проектировании составов и разработке технологических процессов производства изделий. Поставляемые в порошкообразном состоянии оксиды циркония, алюминия обладают достаточно высокой дисперсностью, но не в полной мере соответствуют ультрадисперсному состоянию ($d < 1$ мкм), что необходимо для достижения повышенного качества керамики.

Для измельчения материалов в керамическом производстве применяют

различные виды помольного оборудования, в том числе шаровые (барabanного и валкового типа), планетарные, бисерные мельницы и др. [120, 121].

Установление их возможностей и эффективности в достижении ультрадисперсного состояния исходных порошков применительно к сверхтвердым оксидам циркония и алюминия необходимо с точки зрения, как экономической, так и научно-технической целесообразности по повышению плотности керамических материалов [40, 122-125].

1.1.1. Механическое измельчение исходных порошков с применением различного помольного оборудования

Данная часть работы посвящена оценке эффективности измельчения оксидов циркония и алюминия с применением различного помольного оборудования с целью достижения субмикронного состояния порошков для повышения плотности материалов на их основе.

Представлены экспериментальные результаты механического измельчения порошкообразных оксидов циркония и алюминия, конкретных марок и производителей, которые широко востребованы для производства ударопрочных, износостойких керамических изделий.

В качестве помольного оборудования в работе были применены: шаровая мельница типа МШ-1, планетарная мельница типа АПФ-3 (фирма АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС») и бисерная мельница типов LMK4 и MiniCer (фирма NETZSCH). Порошками оксидов являлись: диоксид циркония марки PSZ-5.5Y (США), стабилизированный 5,5 мас.% оксидом иттрия, и глинозем марки Almatix CT 3000 GS (Германия).

Поскольку помол выполнялся мокрым способом и последующая операция приготовления пресс-порошка производилась в распылительном сушиле, то наряду с измерением размера частиц оценивалось также устойчивое водной суспензии во времени, как важный показатель гомогенности системы [126]. Скорость седиментации является косвенным методом оценки стабильности суспензии. Механизм действия диспергатора,

основан на образовании объемной оболочки вокруг каждой частицы, которая имеет электрический заряд, который не позволяет одноименно заряженным частиц сближаться на близкие расстояния, тем самым, не допуская агрегации частиц.

В работе [128] было выявлено, что стабильная суспензия порошка диоксида циркония с частичной стабилизацией оксидом иттрия может быть получена смещением рН среды диспергирования как в область «кислых», так и «щелочных» значений, а также добавлением поверхностно-активных веществ, например, Dolapix CE 64. Оптимальным значением рН, обеспечивающим стабильность приготовленной суспензии диоксида циркония во времени хранения, является рН ($9 \pm 0,2$).

Изучалось влияние на гранулометрический состав порошков, компонентов шихты следующих параметров помола: количество мельющих тел; время помола; количество диспергатора [147].

Мелющими телами служили шары из диоксида циркония. В шаровой и планетарной мельницах диаметр шаров составлял 6-10 мм, а в бисерной – 0,4-0,8 мм. Помол осуществлялся в водной среде с концентрацией 35-40% с добавлением диспергатора марки DOLAPIX CE64 (Германия) в количестве 0,6-0,8% от массы оксида. Применение диспергатора Dolapix CE 64 обеспечивает стабилизацию суспензии, за счет увеличения зета-потенциала на поверхности частиц в области рН, характерных для суспензий оксида алюминия и диоксида циркония (8-10). Скорость вращения барабана шаровой мельницы составляла 65-70 об/мин, планетарной мельницы 750-800 об/мин, атритора бисерной мельницы 1800÷3500 об/мин.

Оценка эффективности помола порошков оксидов на различном оборудовании осуществлялась по размеру частиц по стандартизованным значениям D10, D50, D90 и по виду графического распределения частиц гранулометрического состава измельченного продукта. В ряде случаев снимались микрофотографии порошков с помощью растровой электронной микроскопии.

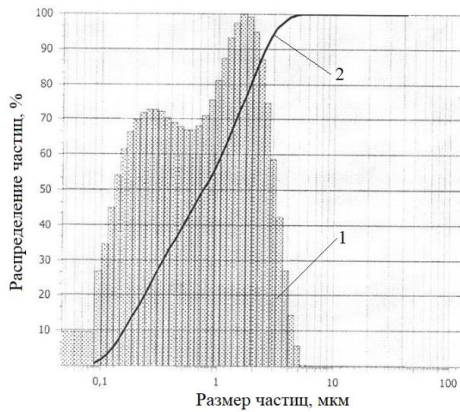
В работе проведено исследование влияния содержания жидкой фазы в суспензии, диспергатора, рН суспензии на эффективность помола.

В качестве регистрируемого параметра фиксировалась скорость седиментации суспензии и в некоторых случаях крупность частиц.

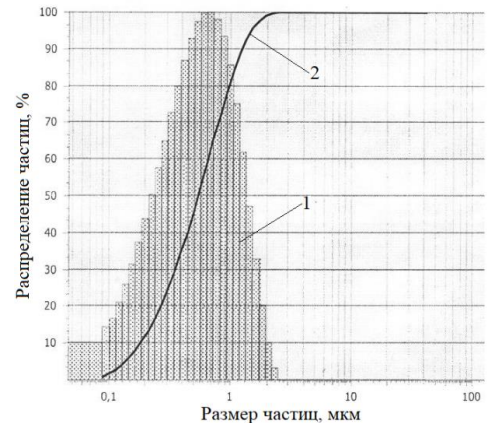
Характеристики исходного состояния порошков оксидов циркония и алюминия приведены и показаны в табл. 3.1 и на рис. 3.1. Следует отметить, что порошки оксидов обладали повышенной чистотой по наличию примесей.

Таблица 3.1 – Химический состав порошков

Диоксид циркония марки PSZ-5.5Y		Глинозем марки Almatis CT 3000 GS	
Оксид	Содержание оксида, мас.%	Оксид	Содержание оксида, мас.%
ZrO ₂ +HfO ₂	не менее 94,0	Al ₂ O ₃	не менее 99,77
Y ₂ O ₃	5,25±0,5	Na ₂ O	0,09
SiO ₂	не более 1,0 в сумме	SiO ₂	0,04
Na ₂ O		Fe ₂ O ₃	0,02
Fe ₂ O ₃		CaO	не обнаружен
TiO ₂		MgO	0,07



а) диоксида циркония марки PSZ-5,5Y



б) оксид алюминия марки CT 3000 SG

Рисунок 3.1 – Гранулометрический состав исходных порошков,

1 – дифференциальное распределение частиц; 2 – интегральное накопление частиц

Сравнительное исходное состояние порошков приведено на рис. 3.2.

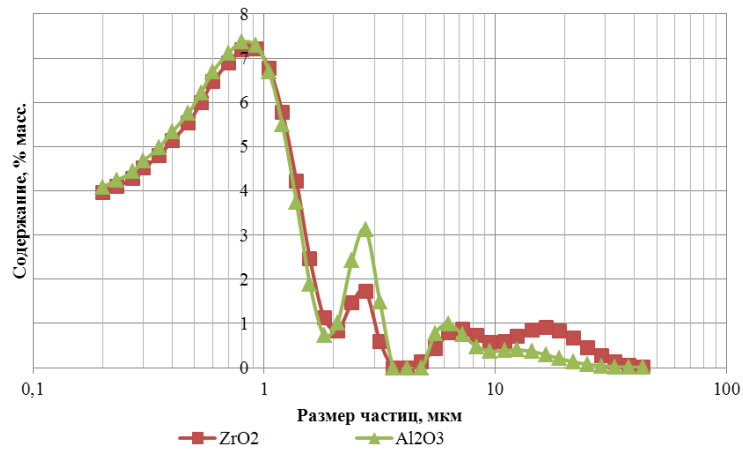


Рисунок 3.2 – Гранулометрический состав исходных материалов

Дисперсность исходных порошков достаточно высокая. Для диоксида циркония диапазон размера частиц составляет от 0,1 до 4,0 мкм, при этом дифференциальное распределение частиц имеет бимодальный характер с двумя максимумами при $D=0,3$ мкм и при $D=2,0$ мкм, размер частиц $D_{50}=0,3$ мкм.

Диапазон размеров частиц оксида алюминия находится в тех же границах, что и у диоксида циркония. Для оксида алюминия дифференциальное распределение частиц соответствует гауссовой форме с максимумом 0,9 мкм, при этом характерно образование агломератов (скоплений) с размерами в 5-8 мкм. Размер частиц составлял: для $D_{10}=0,2$ мкм, $D_{50}=0,5$ мкм, $D_{90}=2,4$ мкм. Содержание альфа фазы 99,83%.

Измельчение исходных порошков шаровых и планетарных мельницах

Степень и особенности измельчения порошков оксидов циркония и алюминия в шаровых и планетарных мельницах приведены в табл. 3.2 и показаны на рис. 3.3 и 3.4. Механическое измельчение проводилось в водной суспензии с использованием диспергатора DOLAPIX CE64 в различном количестве, при заданном соотношении материал:шары (далее М:Ш).

Таблица 3.2 – Дисперсность порошков оксидов циркония и алюминия после измельчения в шаровой и планетарной мельницах

Ре- жи- м	Время измель- чения, час	Тип мельницы, размер шаров, мм, количество диспергато- ра, %	Размер частиц, мкм						Устойчивость суспензии после 24 час, %	
			D50		D90		> 2 мкм, мас.%		ZrO ₂	Al ₂ O ₃
			ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Al ₂ O ₃		
1	0	Исходное состояние порошков	0,70	0,75	2,50	2,40	5,00	6,00	27	31
2	24	Шаровая; d – 6; 0,8	0,50	0,47	0,90	1,05	4,83	4,03	13	15
3	48	Шаровая; d – 6; 0,8	0,40	0,50	0,90	1,05	2,76	2,92	9	12
4	24	Шаровая; d – 10; 0,8	0,37	0,47	0,85	1,05	2,21	2,89	5	13
5	24	Шаровая; d – 6; 0,6	0,50	0,53	1,20	1,20	4,89	4,90	16	17
6	0,7	Планетарна я; d – 6÷10; 0,8	0,50	0,60	0,90	1,58	4,37	7,63	22	23

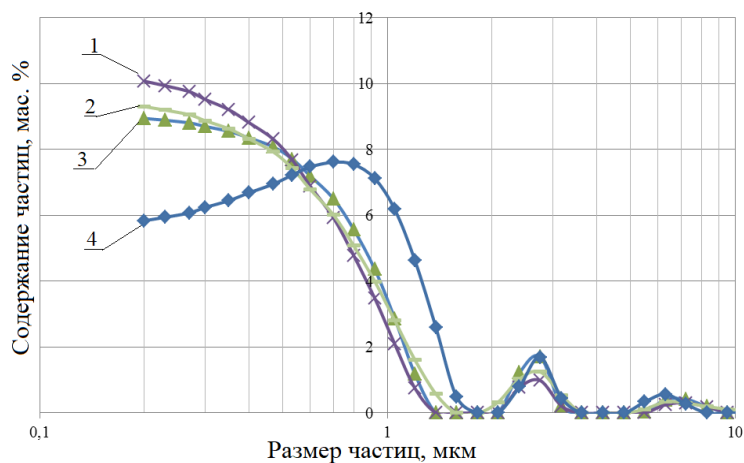


Рисунок 3.3 – Гранулометрический состав диоксида циркония марки PSZ-5,5Y после механического измельчения: кривая 1 – режим 3; кривая 2 – режим 6; кривая 3 – режим 2; кривая 4 – режим 5 (табл. 3.2)

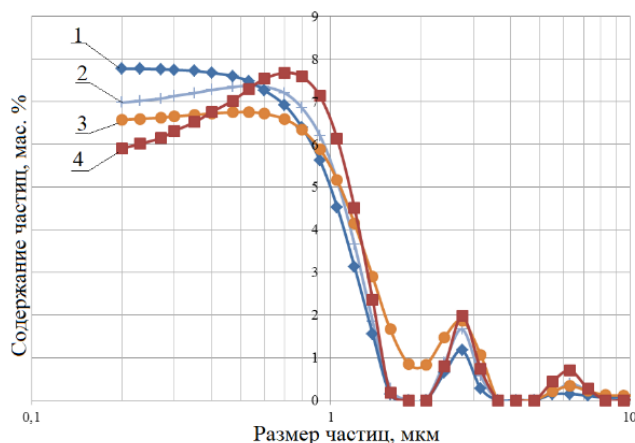


Рисунок 3.4 – Гранулометрический состав оксида алюминия марки СТ 3000 SG после механического измельчения: кривая 1 – режим 3; кривая 2 – режим 6; кривая 3 – режим 2; кривая 4 – режим 5 (табл. 3.2)

Согласно полученным данным измельчение диоксида циркония в шаровой мельнице при выбранном соотношении М:Ш и заданной концентрации водной суспензии в течение 24 и 48 часов помола заметно изменяет распределение частиц по размерам в сторону их уменьшения. Особенно это пролеживается в области мелких фракций от 0,1 до 1,0 мкм. При механическом измельчении в течение 24 часов количество ультрадисперсных частиц $d < 0,2$ мкм резко увеличивается по сравнению с исходным состоянием от 4 до 8 мас.%. Увеличение времени механического измельчения в два раза до 48 часов не оказывает существенного влияния на повышение дисперсности порошка. В тоже время замена мелющих тел – шаров меньшего размера на шары с большим размером $d = 6 \rightarrow 10$ мкм заметно повышает эффективность помола порошка.

Уменьшение содержания в водной суспензии количества диспергатора DOLAPIX SE64 не оказало положительного влияния на эффективность измельчения и устойчивость суспензии во времени. Показатели дисперсности порошков имеют высокую корреляционную связь с устойчивостью водной суспензии во времени по данным седиментационного анализа.

Механическое измельчение оксида циркония в планетарной мельнице АПФ-3 в режиме 750-800 об/мин показал более низкую степень измельчения порошков, чем при помоле в шаровой мельнице.

Эффективность измельчения оксида алюминия в шаровой мельнице была аналогична механическому измельчению диоксида циркония, с теми же эффектами при увеличении времени механического измельчения и замене мелких шаров на крупные. Механическое измельчение оксида алюминия в планетарной мельнице в течение 40 минут практически не изменило дисперсность порошка.

Следовательно, при механическом измельчении в шаровой или планетарной мельницах эффективность измельчения порошкообразных твердых оксидов циркония и алюминия не высока, при таком способе не удается достичь субмикронного состояния порошков с размерами частиц менее 1,0 мкм.

Измельчение исходных порошков в бисерной мельнице

Механическое измельчение в бисерной мельнице порошков оксидов в бисерной мельнице типа LMK4 осуществлялось в режиме: скорость вращения барабана – 1800 об/мин, соотношение объема мелющих тел к объему помольной камеры 60%, температура суспензии не более 45°C, давление не более 0,1 МПа. Количество вводимого диспергатора 0,6% от массы сухого порошка.

После механического измельчения в бисерной мельнице в течение 30 мин. достигается ультрадисперсное состояние порошков ($d < 1$ мкм). Распределение частиц по размерам после механического измельчения для обоих оксидов имеет гауссовскую форму (рис. 3.5).

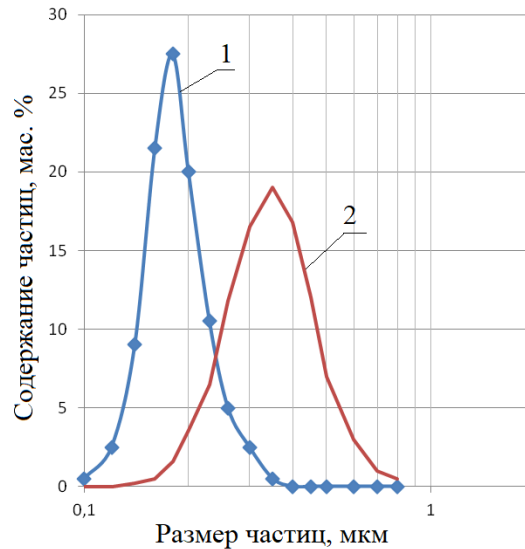


Рисунок 3.5 – Распределение частиц порошков диоксида циркония марки PSZ-5,5Y (кривая 1) и оксида алюминия марки СТ 3000 SG (кривая 2) после механического измельчения в течение 30 мин. в бисерной мельнице

Диапазон распределения частиц диоксида циркония находится в границах от 0,1 до 0,4 мкм, а для оксида алюминия от 0,15 до 0,80 мкм. Максимум на кривой для диоксида циркония соответствует размеру частиц 0,2 мкм, а для оксида алюминия 0,35 мкм. Увеличение времени механического измельчения в бисерной мельнице (более 30 мин.) не приводит к повышению степени дисперсности порошков. Устойчивость водной суспензии после помола порошков оксидов высокая и сохраняется в течение более 48 часов.

Далее были проведены работы по анализу устойчивости суспензии во времени. Время выдержки суспензий составило 24 часа. Результаты приведены в табл. 3.3 и на рис. 3.6.

Таблица 3.3 – Результаты гранулометрического состава суспензий до и после выдержки 24 часа.

Материал	d50, мкм	d90, мкм	> 2 мкм % мас.
ZrO ₂ – 4 ч после помола	0,37	0,8	2,42
ZrO ₂ – 28 ч после помола	0,37	0,8	2,61
Al ₂ O ₃ – 4 ч после помола	0,45	1,05	3,12
Al ₂ O ₃ – 28 ч после помола	0,47	1,05	2,93

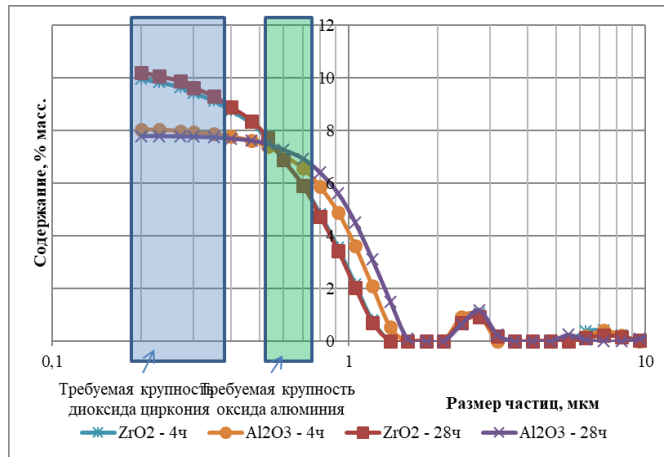


Рисунок 3.6 – Гранулометрический состав порошков после помола и выдержки суспензии во времени

На рис. 3.7 показано изменение гранулометрического состава оксида циркония от величины затраченной энергии при измельчении высокоскоростным энергетическим помолом в бисерной мельнице.

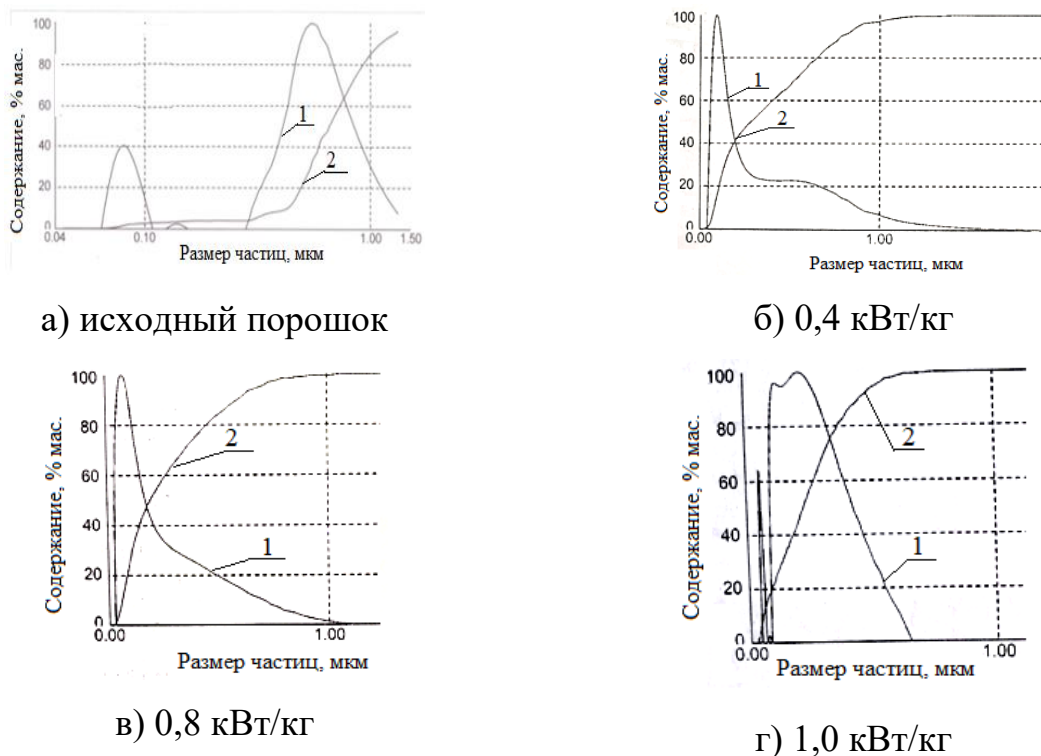


Рисунок 3.7 – Гранулометрический состав оксида циркония марки PSZ-5.5YS в зависимости от затраченной на механическое измельчение энергии в бисерной мельнице: 1 – дифференциальное распределение частиц; 2 – интегральное накопление частиц

Полученные результаты свидетельствуют, что по мере увеличения затраченной энергии на механическое измельчение от 0,2 до 0,8 кВт/кг бимодальное распределение частиц с преимущественным их нахождением в диапазоне 0,4-1,0 мкм переходит в одномодальное распределение со смещением в область мелких фракций 0,05-0,40 мкм. Увеличение затраченной энергии помола до 1,0 кВт/кг не целесообразно, поскольку наблюдается уширение и раздвоение максимума мелкой фракции. Возможно, избыток энергии при измельчении способствует повторной агломерации полученных ультрадисперсных частиц оксида циркония.

Следовательно, для достижения ультрадисперсного состояния порошка частично стабилизированного диоксида циркония при использовании бисерной мельницы типа LMK4 оптимальное значение удельной затраченной энергии составляет – 0,6÷0,8 кВт/кг, что соответствует времени помола 0,8 часа на 1 кг.

Механическое измельчение оксида алюминия в бисерной мельнице в установленном энергетическом диапазоне для диоксида циркония показало высокую эффективность в достижении субмикронного состояния этого порошка (рис. 3.8). Диапазон размера частиц оксида алюминия после при затраченной энергии 0,8 кВт/кг составлял 0,1-0,5 мкм.

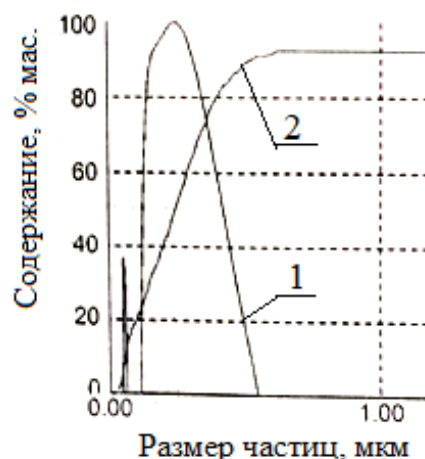


Рисунок 3.8 – Гранулометрический состав глинозема марки СТ 3000 SG после измельчения в бисерной мельнице: 1 – дифференциальное распределение частиц; 2 – интегральное накопление частиц

1.1.2. Влияние дисперсности порошков на плотность керамики

В табл. 3.4 приведены результаты измерения кажущейся плотности обожженных образцов из оксидов алюминия и циркония исходных порошков после их механического измельчения в бисерных мельницах до субмикронного состояния. Образцы готовились путем приготовления суспензии из порошков с добавлением диспергатора, пластификатора и связки, последующей грануляции методом распылительной сушки, двустороннего осевого прессования и последующего свободного спекания в электрической печи при максимальной температуре 1500°C для порошков оксида циркония и 1650°C для порошка оксида алюминия.

Таблица 3.4 – Плотность керамических образцов из порошков Al_2O_3 и ZrO_2 различной дисперсности

Вид материала	Вид порошка	Размер частиц, мкм	Кажущаяся плотность материала, г/см ³	Истинная плотность, г/см ³	Плотность от теоретической, %
Оксид алюминия	Исходный порошок	0,1-4,0 (агломераты 6-8)	3,50	3,98	88,61
	После измельчения в бисерной мельнице	0,1-0,8	3,78	3,98	95,69
Диоксид циркония	Исходный порошок	0,1-6,0 (агломераты 6-8)	5,40	6,0	90,00
	После измельчения в бисерной мельнице	0,05-0,40	5,89	6,0	98,17

Таким образом, для получения высокочистых, ультрадисперсных порошков оксидов циркония и алюминия целесообразно применять бисерные мельницы с мелющими шарами из диоксида циркония с размерами 0,6-0,8 мм, при затраченной на помол удельной энергии 0,6-0,8 кВт/кг. Достижение ультрадисперсного состояния порошкообразных оксидов

циркония и алюминия активирует твердофазное спекание и повышает плотность обожжённого материала. Применение шаровых или планетарных мельниц при измельчении твердых оксидов циркония и алюминия до ультрадисперсного состояния порошков является малоэффективным и не обеспечивает необходимую тонину помола и высокую плотность материала.

3.2. Исследование процессов спекания образцов из субмикронных порошков оксидов циркония, алюминия и их смесей

Тугоплавкие оксиды циркония и алюминия являются основой для получения керамических материалов различного технического назначения. Благодаря целому ряду ценных свойств (высокой прочности, трещиностойкости, износостойкости, химической стойкости, тугоплавкости и др.), эти материалы широко востребованы, прежде всего, для получения конструкционных изделий [40, 122, 129, 130]. В тоже время, получение керамических материалов на основе этих оксидов сопряжено со значительными технологическими трудностями, поскольку процессы спекания изделий, обусловленные твердофазным спеканием частиц в монолит, требуют высокотемпературного (1650°C и более) нагрева. Твердофазное спекание (в отсутствие жидкой фазы) присуще многим керамическим материалам, в составе которых содержание тугоплавких оксидов превышает 99,0 мас.%, и представляет собой сложный физико-химический процесс.

Теоретические основы твердофазного спекания фундаментально изучены, установлены основные механизмы переноса вещества: перенос вещества через газовую фазу, за счет поверхностной и объемной диффузии, вязкого течения и др. Определены основные стадии спекания порошкообразных систем, предложен целый ряд кинетических уравнений, описывающих зависимости твердофазного уплотнения от различных факторов: от исходного состояния порошков (морфология частиц, дисперсность, наличие дефектов и др.), режимов нагрева и т.п. [131-142].

Для алюмоциркониевой керамики без образования расплава характерно твердофазное спекание. Основным механизмом, которого является диффузионный перенос вещества.

Процессы диффузионного спекания реальных порошков могут отличаться от теоретически модельных представлений. Необходимо учитывать, что отпрессованная заготовка представляет собой конгломерат отдельных частиц порошка, соприкасающихся между собой и разделенные порами неопределенной формы. Пористость сырой заготовки может составлять 30-50%, а поверхность соприкосновения – контактная поверхность между зернами шарообразной формы по теоретическому расчету составляет всего лишь $(5 \div 10) \cdot 10^{-4}$ см² в 1 см³. В процессе твердофазного спекания тонкодисперсные частицы порошка срастаются и пористость всей системы уменьшается с 30-50% до долей процентов.

Высокотемпературное твердофазное спекание, как правило, сопровождается рекристаллизацией [145, 146]. Рост кристаллов не всегда способствует уплотнению материала и приводит к увеличению внутренней пористости спекаемого тела. Учитывая особую востребованность оксидов циркония и алюминия при получении керамических материалов на их основе, целесообразно было получить экспериментальные данные по спеканию отпрессованных образцов из вышеуказанных оксидов, а также их смесей.

3.3. Результаты исследования спекания оксидов алюминия, циркония и их смеси

Порошками оксидов являлись: диоксид циркония ZrO₂ марки PSZ-5,5Y (США), частично стабилизированный 5,5 мас.% оксидом иттрия, и глинозем с содержанием альфа фазы более 99,0% марки Almatis CT 3000 GS (Германия). Следует отметить, что порошки оксидов обладали повышенной чистотой по наличию примесей (глава 2). Это технически чистое сырье, на основе которого получают керамические материалы для современной техники.

Дисперсность исходных порошков высокая. Для диоксида циркония и глинозема диапазон размера частиц составлял от 0,1 до 6,0 мкм.

Исходные порошки дополнительно механически измельчали до ультрадисперсного состояния ($d < 1$ мкм) в водной суспензии с использованием диспергатора DOLAPIX CE64 и применением бисерной мельницы в течение 30 мин. [147].

Образцы в виде стрежней прямоугольного сечения 3x3x10 мм или сплошных цилиндров диаметром (3-5 мм) изготавливались путем двустороннего осевого прессования с применением метода грануляции в распылительном сушиле. Прессования образцов осуществлялось с помощью гидравлического пресса типа ЕРМ-120.

Усадка образцов оксидов и их смесей при спекании были измерены с помощью dilatометра в воздушной среде интервале температур от 20 до 1650°C. Режим нагрева был непрерывный со скоростью 10 град./мин., с общим временем нагрева и охлаждения 6 час.

Полученные кривые усадки образцов (рис. 3.9, 3.10) оксидов можно разделить на ряд стадий уплотнения.

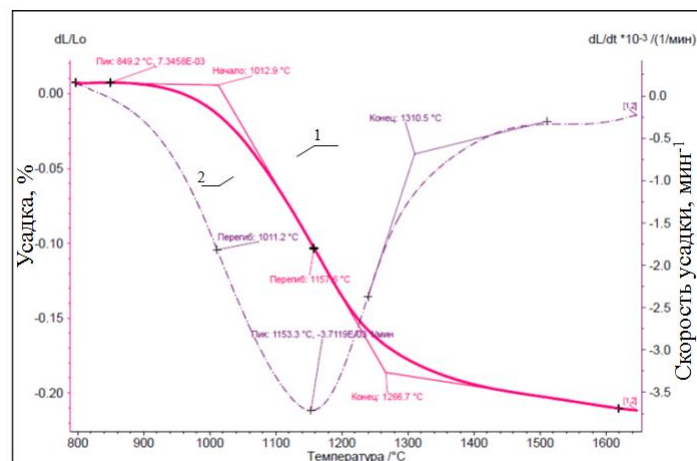


Рисунок 3.9 – Дилатометрические кривые образцов из диоксида циркония: линейная усадка (кривая 1) и скорость усадки (кривая 2)

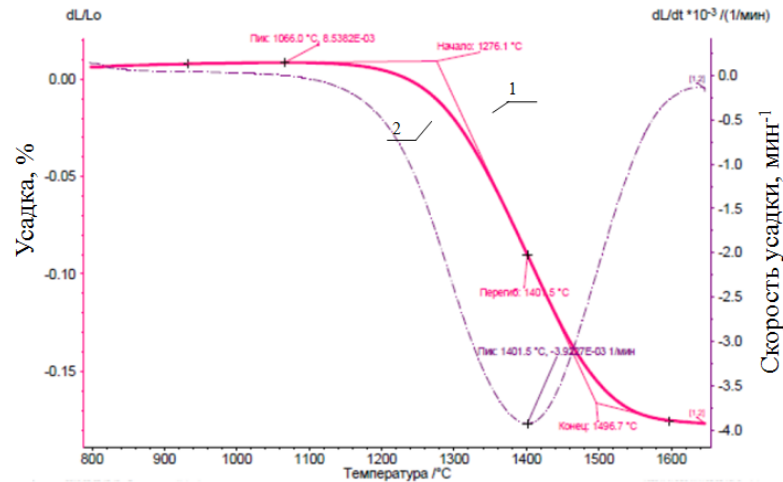


Рисунок 3.10 – Дилатометрические кривые образцов из оксида алюминия: линейная усадка (кривая 1) и скорость усадки (кривая 2)

На первой стадии – до температуры 800°C протекают два противоположных процесса: увеличение размера образцов за счет положительных коэффициентов расширения оксидов ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-ZrO}_2$) и слабо выраженного их уплотнения, что в конечном итоге, демонстрируется горизонтальным участком кривых. При определенной температуре скорость усадки превышает температурное расширение и на графиках наблюдается искривление. Согласно полученным данным в образцах ZrO_2 процесс усадки начинает играть существенную роль уже при 850°C . В образцах Al_2O_3 усадка начинает активно протекать только при 1070°C .

На второй стадии (перегиб кривых) в интервале температур $900\text{-}1100^{\circ}\text{C}$ (для оксида циркония) и $1150\text{-}1340^{\circ}\text{C}$ (для оксида алюминия) наблюдается переход к интенсивному уплотнению материалов, при этом процессы протекают плавно – экспоненциально. По своей крутизне участок кривой для образцов Al_2O_3 несколько круче, чем для образцов ZrO_2 .

Третья стадия – интенсивное уплотнение образцов имеет линейный характер. Для образцов из диоксида циркония эта стадия находится в интервале $1100\text{-}1220^{\circ}\text{C}$, а для оксида алюминия – $1340\text{-}1460^{\circ}\text{C}$. По величине интервалы интенсивного уплотнения материалов оказались равными для обоих оксидов – 120°C . Анализ линейных участков кривых усадки образцов с применением функции $(\text{tg } \alpha)$ показывает, что интенсивность усадки образцов

оксида алюминия несколько больше, чем для образцов оксида циркония.

Слабое уплотнение образцов на четвертой стадии для ZrO_2 соответствует интервалу 1220-1400°C, а для Al_2O_3 – 1460-1550°C. На этой стадии интервалы температур замедленного уплотнения для оксидов существенно отличаются: 180°C – для оксида циркония и 90°C – для оксида алюминия.

Пятая стадия характеризуется для ZrO_2 продолжением слабо протекающего процесса уплотнения образцов (1400-1650°C), а для Al_2O_3 процесс уплотнения практически заканчивается. Если температуры начала процесс спекания керамик можно выявить по дилатометрическим кривым в явном виде, то полное окончание процесса усадки установить не удалось. При проведении исследований на максимальной рабочей температуре дилатометра оба материала демонстрировали уменьшение размеров. В тоже время согласно графикам, при температуре 1650°C скорость усадки составляет менее $0,25 \cdot 10^{-3}$ 1/мин и можно считать, что ее вклад в общую величину будет незначительным.

В качестве заключения следует отметить, что усадочные явления протекают для обоих оксидов в широком интервале температур: для ZrO_2 от 900 до 1650°C и более, а для Al_2O_3 от 1150 до 1650°C. Интервал температур активного спекания образцов ZrO_2 значительно больше (на 100°C) по сравнению с образцами Al_2O_3 .

Кривые скоростей усадки образцов для обоих оксидов хорошо коррелируют с ходом кривых усадки. Скорости возрастают с повышением температуры, проходя через экстремум (максимальная скорость), соответствующий прямолинейному участку кривых усадок.

На рис. 3.11 показана кривая усадки образцов из смеси исследуемых оксидов при их соотношении 1:1 в сравнении с кривыми усадок для каждого оксида. Характер кривой усадки образцов смеси аналогичен кривым отдельным оксидам. Кривая образцов смеси расположена между ними, ближе к кривой усадки образцов оксида алюминия, при этом на прямолинейном

участке кривой интенсивность уплотнения заметно меньше, чем для каждого оксида в отдельности. Общий интервал температур уплотнения образцов смеси оксидов соответствует интервалу образцов оксида алюминия.

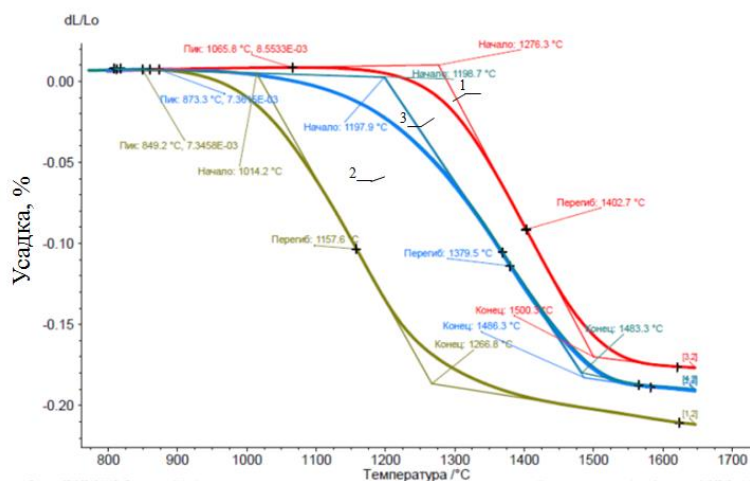


Рисунок 3.11 – Дилатометрические кривые образцов: из оксида алюминия (кривая 1), из диоксида циркония (кривая 2), при соотношении оксидов 1:1 в смеси (кривая 3)

В табл. 3.5 приведены наиболее характерные области температурных интервалов кривых усадок для каждого из оксидов и их смеси.

Таблица 3.5 – Температурные области кривых усадки оксидов циркония, алюминия и их смеси

Области усадки	Температурные интервалы, °C		
	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂ :Al ₂ O ₃ = 1:1
Безусадочная	20-900	20-1150	20-900
Активная	900-1400	1150-1550	900-1550
Малоусадочная	1400-1650	1550-1650	1550-1650

В своем исследовании Ю. И. Комоликов и И. Д. Кашеев [221] привели данные по ТКЛР 10^{-6} 1/К для ZrO₂ - 11,5, Al₂O₃ - 9,6, ZrO₂:Al₂O₃ (1:1) - 10,9.

Интерпретируя полученные данные с позиции твердофазного спекания, следует отметить следующее.

Одинаковый вид кривых усадок и их скоростей для обоих оксидов и их смеси указывает на превалирующую роль единого механизма уплотнения – диффузионного спекания.

Различные стадии спекания и соответствующие им интервалы

температур связаны с величиной степени переноса вещества за счет поверхностной или объемной диффузии. В безусловной области температур (для ZrO_2 – 20-900°C и Al_2O_3 – 20-1150°C) наиболее вероятный механизм уплотнения происходит благодаря поверхностной диффузии, но это незначительное уплотнение компенсируется противоположным процессом – увеличением размера образца вследствие термического расширения материала.

Наиболее важной является активная область усадки (для ZrO_2 – 900-1400°C и Al_2O_3 – 1150-1550°C). В этой области температур роль поверхностной диффузии в переносе вещества снижается и доминирующую роль начинает играть механизм объемной диффузии. При этом процесс замены одного вида диффузии на другой происходит плавно, на что указывает экспоненциальная зависимость усадки (перегиб кривых).

Начало активного спекания (при температуре 900°C) образцов из ZrO_2 значительно ниже, чем для Al_2O_3 (при температуре 1150°C). При одинаковой дисперсности порошков это может быть связано с тем, что диоксид циркония, частично стабилизированный иттрием, обладает повышенной активностью к диффузионным процессам между частицами порошка по сравнению с активностью частиц оксида алюминия. С повышением температуры нагрева эффект активации на спекание образцов ZrO_2 снижается и интервал активного уплотнения становится больше на 100°C, чем у образцов Al_2O_3 . Линейные участки кривых усадки образцов соответствуют линейной кинетики диффузионного механизма спекания предварительно спрессованных образцов.

Участки кривых усадок, соответствующие максимальной скорости спекания, обусловлены механизмом объемной диффузии. Последующее замедление уплотнения с ростом температуры, надо полагать, связано с совершенствованием структуры кристаллов. На этом этапе совершенствование структуры неизбежно влечет уменьшение поверхностной энергии зерен и как следствие – снижение активности объемной диффузии.

Существенное различие температурных интервалов активного спекания оксидов обусловлено тем, что механизм стабилизации тетрагональной модификации оксида циркония связан с образованием твердого раствора [45, 47, 148]. Твердый раствор системы ZrO_2 - Y_2O_3 обладает повышенной поверхностной энергией и высокой реакционной способностью к диффузионным процессам уплотнения по сравнению с кристаллами корунда.

Следует заметить, что глинозем марки Almatis СТ3000GS модифицирован малой (0,5 мас.%) добавкой оксида магния, которая за счет образования алюмомагниевого шпинели на поверхности кристалла блокирует его рекристаллизацию, в тоже время не активирует материал к диффузионным процессам.

Большой температурный интервал активного спекания оксида циркония по сравнению с оксидом алюминия, видимо, связан с разной температурой плавления оксидов: $T_{пл.} Al_2O_3 - 1900^\circ C$, $T_{пл.} ZrO_2 - 2600^\circ C$.

Следует заметить, что согласно диаграммы состояния системы Al_2O_3 - ZrO_2 в исследуемом интервале температур химического взаимодействия между оксидами не происходит. Образование эвтектического расплава при содержании 45 мас.% в смеси наступает лишь при температуре $1890^\circ C$ [149].

Сравнительный анализ серии образцов с соотношением компонентов 50 мас.% $Al_2O_3 - 50$ мас.% ZrO_2 свидетельствует о промежуточном характере процесса спекания материала (рис. 3.11). Полученный результат согласуется с литературными данными, в соответствии с которыми на диаграмме состояния $Al_2O_3 - ZrO_2$ отсутствует химическое и физическое (формирование твердых растворов со значительной растворимостью) взаимодействие компонентов. Аддитивность характера процесса спекания подтверждают результаты экспериментальные данные по изменению величины линейной усадки образцов с разным соотношением оксидов смеси (табл. 3.6). Следует так же отметить, что с точки зрения технологии производства керамических изделий большие величины усадки при спекании (обычно не более 18%) нежелательны, т.к. приводят к существенному искажению геометрической

формы изделия и формированию высокого уровня внутренних напряжений, вызванных неравномерностью процесса спекания.

При проектировании составов алюмоциркониевой керамики необходимо было определить наиболее рациональные соотношения оксидов в смеси, исходя из приемлемого сочетания технологических и физико-технических свойств получаемого материала. С этой целью, наряду с измерением усадки образцов при нагреве, были исследованы зависимости прочностных свойств (прочность, микротвердость, трещиностойкость) обожженных образцов алюмоциркониевой керамики с различным соотношением оксидов в её составе.

В табл. 3.6. и на рис. 3.12, 3.13 показаны зависимости показателей спекания и прочностных свойств керамики от содержания в её составе оксида алюминия.

Таблица 3.6 – Прочностные характеристики и показатели спекания алюмоциркониевых образцов, изготовленных при температуре 1650°C разных соотношениях оксидов в смеси

Соотношение оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2$, %	Характеристики образцов				
	Микротвердость по Виккерсу, ГПа	Трещиностойкость, МПа · м ^{1/2}	Прочность при изгибе, МПа	Кажущаяся плотность, г/см ³	Усадка, %
Al_2O_3 – 100 мас. %	20,0	3,2	370	3,95	16,3
75 : 25	19,2	4,4	880	4,25	16,5
50 : 50	18,2	4,3	870	4,71	17,7
25 : 75	14,7	4,7	850	5,39	18,3
ZrO_2 – 100 мас. %	12,9	5,7	700	5,82	20,3

С увеличением содержания оксида алюминия значения усадки и кажущейся плотности уменьшаются (рис. 3.12). Уменьшение кажущейся плотности керамики при увеличении доли Al_2O_3 в составе, прежде всего, связано с различием молярных масс оксидов и возможно из-за различной степени упаковки частиц при прессовании образцов.

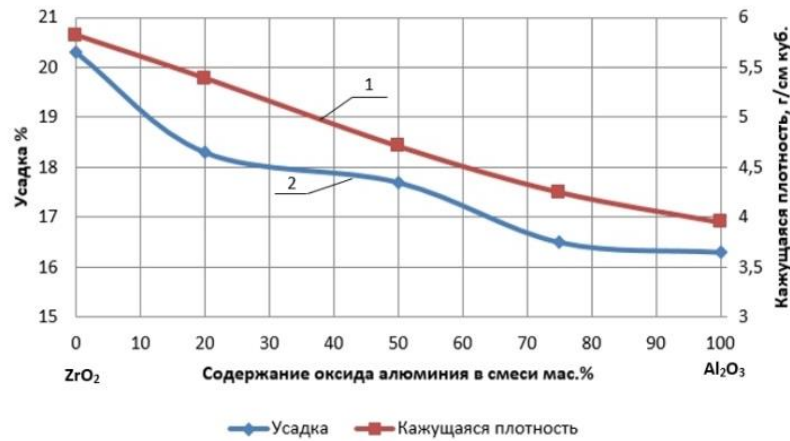


Рисунок 3.12 – Зависимости усадки и кажущейся плотности алюмоциркониевых образцов от соотношения оксидов в смеси: 1 – усадка; 2 – кажущаяся плотность

Зависимости прочностных свойств (рис. 3.13) от содержания Al_2O_3 в составе имеют индивидуальный вид. Трещиностойкость материала линейно уменьшается, а микротвердость возрастает с увеличением содержания Al_2O_3 . В тоже время, ход кривой зависимости прочности керамики от содержания оксида алюминия имеет сложный характер с наибольшими её значениями в определенном диапазоне концентрации Al_2O_3 .

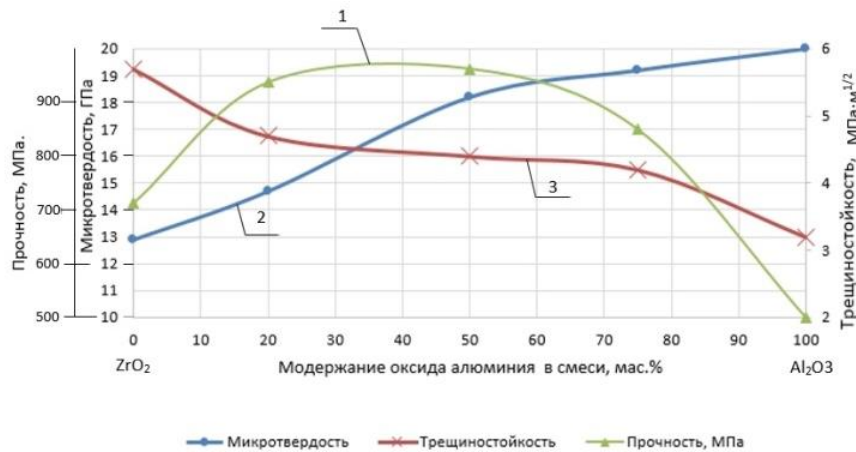


Рисунок 3.13 – Зависимости прочностных характеристик алюмоциркониевых образцов от соотношения оксидов в смеси: 1 – прочность; 2 – микротвердость; 3 – трещиностойкость

Наибольшей прочностью при изгибе обладают образцы при содержании Al_2O_3 от 20 до 75 мас.%. Следовательно, при выборе

рационального состава алюмоциркониевой керамики необходимо учитывать весь комплекс прочностных свойств материала.

Согласно полученным зависимостям свойств приемлемым соотношением оксидов в составе смеси можно принять $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$, как 3:1. При таком соотношении оксидов в составе спеченная алюмоциркониевая керамика обладает наиболее приемлемым уровнем всего комплекса свойств (прочность, микротвердость, трещиностойкость).

Первые эксперименты по оценочному спеканию керамики проводились в условиях температурной обработки с максимальной температурой равно 1650°C , продолжительность выдержки – 6 часов. По результатам дилатометрического анализа усадка материала составляла $17,2\pm 0,2\%$. Данная усадка принята за эталонную при подборе режима обжига. Размер кристаллов корунда значительно превысил размер 2 мкм, что указывает о необходимости снижения температуры термообработки.

3.4. Результаты спекания образцов алюмоциркониевой керамики с добавками Cr_2O_3 , SrO

На рис. 3.14, в табл. 3.7. приведены дилатометрические измерения усадки образцов алюмоциркониевой керамики с содержанием в составе 73,9 мас.% Al_2O_3 с малыми модифицирующими добавками Cr_2O_3 , SrO .

Таблица 3.7 – Химический состав опытной алюмоциркониевой керамики

Оксиды	Al_2O_3	ZrO_2	SrO	Cr_2O_3
Содержание, мас.%	73,9	25	0,8	0,3

Вид хода кривых усадки для этого состава аналогичен ранее полученным зависимостям как для каждого из оксидов, так и при содержании Al_2O_3 в составе смеси 50 мас.%, что свидетельствует о преимущественной роли единого механизма спекания. Однако, начало активного спекания керамики такого состава смещается в сторону повышенных температур на 100°C по сравнению с составом смеси 1:1. При

этом интервал активной стадии уплотнения сужается на 100-150°C.

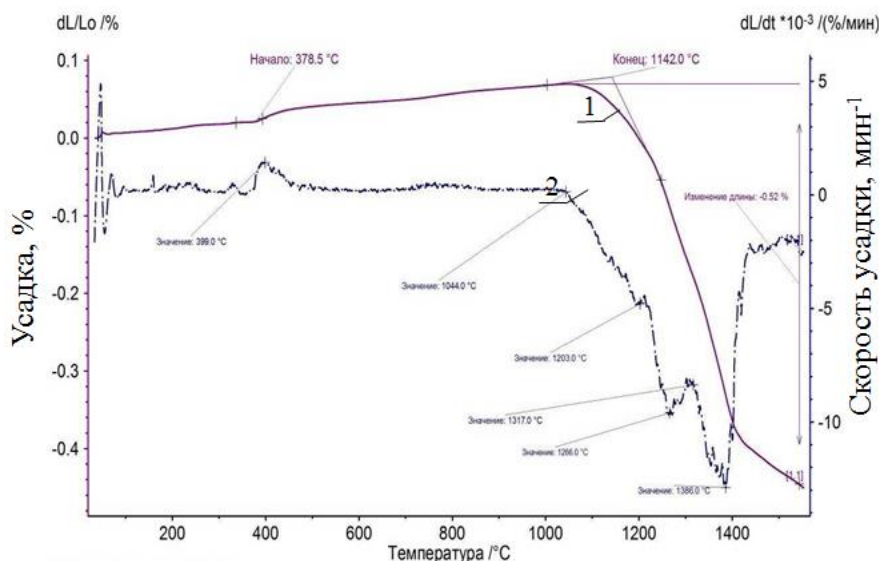


Рисунок 3.14 – Дилатометрические кривые алюмоциркониевых образцов при соотношении оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2 - 3:1$ в смеси с добавками SrO , Cr_2O_3 :

1 – усадка, %; 2 – скорость усадки, мин^{-1}

Характеристики обожжённой при 1650°C алюмоциркониевой керамики приведены в табл. 3.8 и на рис. 3.15.

Таблица 3.8 – Физико-механические характеристики опытного состава алюмоциркониевой керамики после спекания 1650°C

Пористость, %	Прочность на изгиб, МПа	Плотность, г/см^3 / % от теор.		Трещиностойкость, $\text{МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$	Линейная усадка, %
		Сырое изделие	Спеченое изделие		
0,2±0,11	435±122	2,55/58,5	4,3/98	5,2±0,7	17,3

Микроструктура обожженной алюмоциркониевой керамики была мелкозернистой с размерами кристаллов от 1 до 3 мкм (рис. 3.15), различного габитуса от шестигранников до призматических форм. Имеются сросшиеся кристаллические образования неправильной формы. Внутрикристаллические поры не выявляются, межкристаллическая пористость невелика.

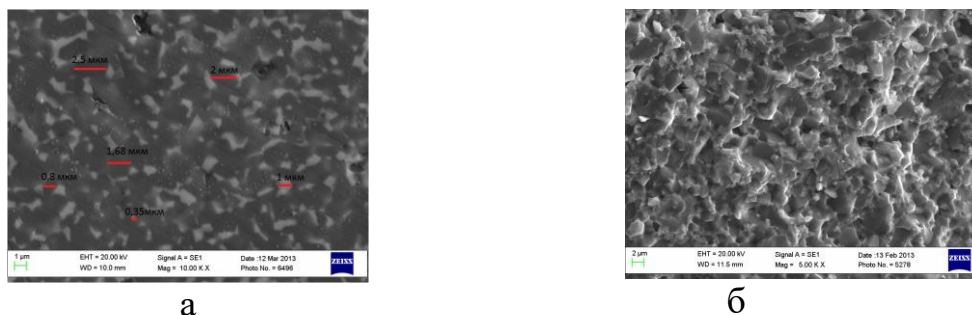


Рисунок 3.15 – Микрофотографии структуры алюмоциркониевого образца, обожжённого при 1650°C: а – увеличение 2000^x; б – увеличение 5000^x

Применение добавки - оксида стронция в предположении образования гексаалюмината стронция и появления плателетных структур не было установлено. Вероятно, это связано с процессом частичного растворения оксида стронция в водной суспензии и не возможностью обнаружения плателетов, так как плателеты имели слишком малый размер и были рассредоточены в объеме в малом количестве. Дальнейшие работы по синтезу керамической связки на основе гексаалюмината стронция алюмоциркониевой керамики проводились с применением комплексных прекурсоров. Введение добавки оксида хрома по получению высокоплотной структуры и субмикронных кристаллов корунда при температуре обжига 1650°C не дало ожидаемого эффекта. Для исключения роста кристалла необходимо применение низких температур спекания и поиска альтернативных методов уплотнения алюмоциркониевой керамики до максимальной плотности и достижения повышенных величин прочности и износостойкости. Кардинального различия в механизме твердофазного спекания исследуемого состава керамики с добавками SrO, Cr₂O₃ не выявлено.

Следует отметить, что наиболее приемлемый уровень комплекса прочностных свойств (прочность, микротвердость, трещиностойкость) алюмоциркониевой керамики соответствует предпочтительному соотношению оксидов в смеси Al₂O₃:ZrO₂, как 3:1.

Полученные результаты важны при проектировании составов алюмоциркониевой керамики и выборе режимов обжига керамических изделий системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, а также для дальнейшего развития теории твердофазного спекания веществ.

3.5. Физико-химические процессы формирования структуры керамики системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при синтезе керамической связки на основе гексаалюмината стронция в процессе совместного обжига

Свойствами оксидных керамических материалов, ограничивающими их широкое применение при воздействии повышенных ударных и истирающих нагрузок, является недостаточная вязкость разрушения (трещиностойкость) и соответственно прочность.

Трещиностойкость керамики уступает в несколько раз по этому показателю специальным металлическим сплавам. Существует несколько способов повышения физико-механических характеристик керамических материалов. Одним из способов является образование при твердофазовом высокотемпературном спекании в структуре керамики соединений с игольчатой или пластинчатой формой зерен.

В этом случае упрочнение композитной керамики с фрагментарной структурой, представляющую собой матрицу из тугоплавких оксидов и высокотемпературную связку, связано с тем, что подобные соединения с игольчатой и пластинчатой (плателеты) формой зерен выполняет роль армированной сетки, которая скрепляет кристаллы матрицы и является барьером для распространения зародившейся поверхностной трещины. Такая форма зерен присуща гексаалюминатом щелочноземельных элементов.

На основе литературных данных за основу создания плателетных структур был принят гексаалюминат стронция $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. Гексаалюминат стронция – $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, также как гексаалюминаты бария и кальция является высокотемпературным соединением, плавится инконгруентно при температуре 1960°C . Структура решетки гексагональная, спайность совершенная (0001): $N_g=1,702$, $N_p=1,694$. Габидус зерен – пластинки.

Алюминаты стронция подобно алюминатам кальция обладают гидравлическими вяжущими свойствами. Соотношение оксидов при образовании гексаалюмината стронция соответствует: SrO-12÷16; Al₂O₃-88÷84 мас.%.

В работе [101] отмечено, что наличие SrAl₁₂O₁₉ в керамике приводит к росту трещиностойкости в 1,2-1,6 раза. Максимальное значение получено для материала 80(Al₂O₃-3SrA₆)20ZrO₂. Исследование траектории распространения трещины позволило зафиксировать интер- и транскристаллитное разрушение. Траектория распространения трещины изменяется при столкновении с перпендикулярно ориентированной пластиной SrAl₁₂O₁₉. При этом наблюдается реализация механизма повышения трещиностойкости за счет отклонения пути распространяющейся трещины. Другой механизм связан с диссипацией энергии вследствие разрушения пластин.

При выполнении исследований было предусмотрено два способа получения гексаалюмината стронция в системе Al₂O₃-ZrO₂.

Первый способ заключался в предварительном синтезе гексаалюмината стронция из смеси: карбоната стронция марки В (ГОСТ 2821-75) и глинозема Almatis СТ3000SG (Германия) с последующим его введением в состав шихты керамики перед совместным мокрым помолом, сушкой, формованием и спеканием образцов.

Динамика образования алюминатов стронция из стехиометрической смеси карбоната стронция и глинозема Almatis СТ3000SG при различных температурах синтеза показана на рис. 3.16 (по первому способу).

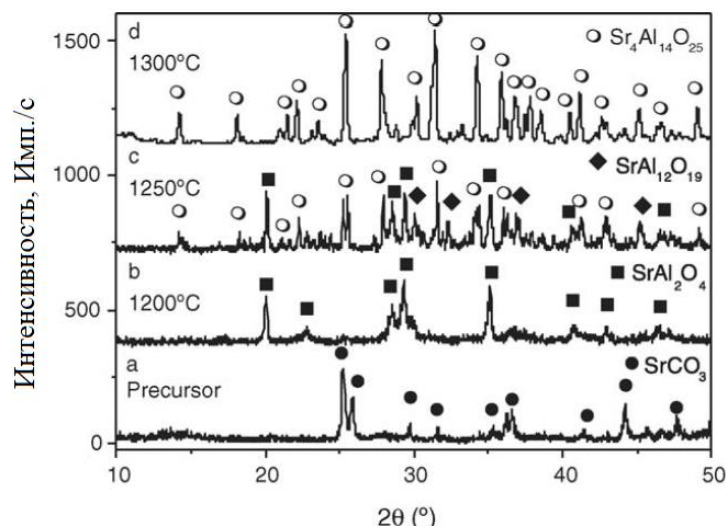


Рисунок 3.16 – Рентгенограммы продуктов синтеза из стехиометрической смеси SrO-12÷16; Al₂O₃-88÷84 мас.%. при непрерывном нагреве в интервале температур 500-1500°C

Из рис. 3.16 следует, что образование соединения SrAl₁₂O₁₉ преимущественно происходит вблизи температуры 1250°C с возможным интервалом -50°C. При температуре 1200°C синтезируется первичный продукт твердофазной реакции – метаалюминат стронция, а затем с повышением температуры до 1250°C формируется структура гексаалюмината стронция. Увеличение температуры до 1300°C способствует полному разложению карбоната стронция и образованию на основе гексаалюмината нового соединения Sr₄Al₁₄O₂₅.

На микрофотографиях растровой электронной микроскопии - РЭМ (рис. 3.17) показана микроструктура продуктов синтеза при 1400°C алюминатов стронция из смеси глинозема и различного содержания карбоната стронция.

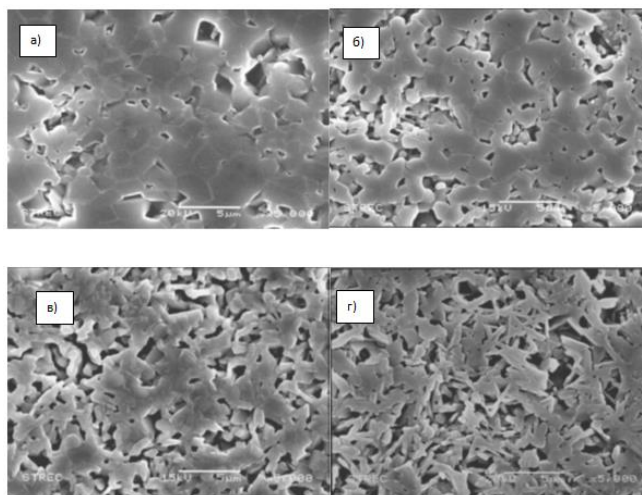


Рисунок 3.17 – Микрофотографии растровой электронной микроскопии - РЭМ алюминатов стронция с различным содержанием карбоната стронция в смеси после обжиге 1400°C:

а) 2,0 мас.% карбоната стронция; б) 5,0 мас.%; в) 10,0 мас.%; г) 15,0 мас.%

По мере увеличения содержания карбоната стронция в смеси от 2,0 до 15,0 мас.% образование пластинчатого гексаалюмината стронция возрастает. При малом содержании (2,0 мас.%) карбоната стронция в смеси с глиноземом структура продукта синтеза представлена преимущественно призматическими зёрнами корунда (рис. 3.17 а), а затем с увеличением его содержания до 5 мас.% появляются кристаллы пластинчатого габитуса. При содержании 10÷15 мас.% карбоната стронция в смеси структура образующегося гексаалюмината стронция имеет пластинчатую форму зёрен, характерную для данного типа соединения.

Шихта алюмоциркониевой керамики состояла из 75 мас.% глинозема Almatis СТ3000SG и 25 мас.% частично стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония марки PSZ-5,5Y (США).

Второй способ состоял из операции предварительного синтеза прекурсора – цирконата стронция (SrZrO_3) и введением его в шихту композитной керамики перед совместным мокрым помолем, сушкой, формованием и спеканием образцов.

Следует отметить, что керамика на основе цирконата стронция перспективна для применения в качестве высоковольтных конденсаторов, в топливных элементах, водородных сенсорах [153, 154]. При комнатной температуре SrZrO_3 существует в ромбической модификации, которая при температуре 697°C трансформируется в модифицированную ромбическую форму далее при 827°C переходит в тетрагональную и, наконец, при 1127°C в кубическую модификацию [109-11]. Температура плавления цирконата стронция выше, чем у цирконатов кальция и бария, она составляет 2647°C [155]. В работах [156, 77] приведены результаты синтеза SrZrO_3 с применением механоактивации и последующего спекания из смеси $(\text{SrCO}_3+\text{ZrO}_2)$, что подтверждает возможность синтеза SrZrO_3 из этих прекурсоров.

По первому способу предварительно синтезированный гексаалюминат стронция в порошкообразной форме перед помолом на бисерной мельнице был введен в водную суспензию шихты алюмоциркониевой керамики. Соотношение оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$ составляло 3:1. Смешивание компонентов с дополнительным измельчением в бисерной мельнице типа MiniCer (фирма NETZSCH) осуществлялось в режиме 1800 об/мин. При затраченной удельной энергии помола 0,6 кВт/кг [147]. Пресс-порошок для прессования образцов был получен с помощью распылительного сушила типа Mobile Minor 0,8 (фирма Niro) при следующих режимах: температура входа в интервале $240\text{-}300^\circ\text{C}$, температура выхода в интервале $100\text{-}120^\circ\text{C}$. Обжиг образцов проводился на воздухе в электрической печи типа Termconcept НТК при температуре 1500°C с изотермической выдержкой в течение 6 часов.

Микроструктура полученного керамического композита показана на рис. 3.18. Матрица керамики мелкозернистая (не более 2 мкм), состоящая из кристаллов корунда и диоксида циркония, была плотно упакована с наличием областей агрегированных кристаллов (плателетов) гексаалюмината стронция. Энергодисперсионный анализ элементного состава керамики в областях агрегированных плателетов выявил следующий состав, мас. %: О – 36,71; Al –

43,14; Sr – 3,91; Zr – 8,01; К – 0,67. Введение готовых пластелетных пластинчатых структур гексаалюмината стронция приводит к агрегации их по объему алюмоциркониевой матрицы и эффект от ожидаемого «армирования» мало эффективный.

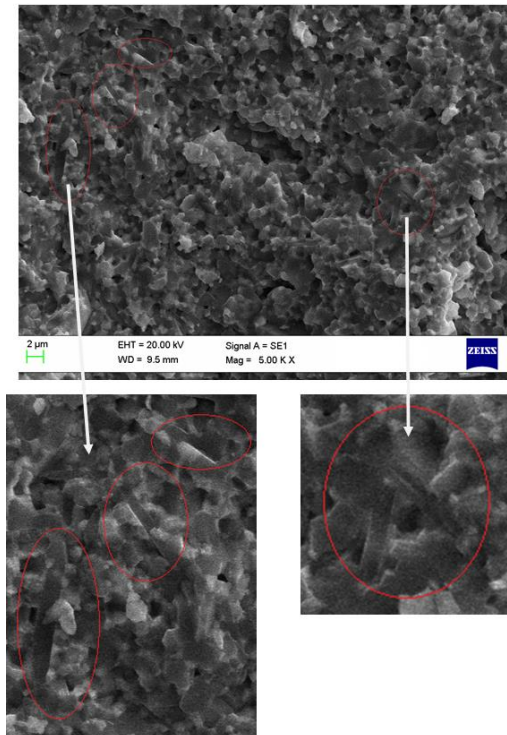


Рисунок 3.18 – Микрофотографии растровой электронной микроскопии - РЭМ алюмоциркониевой керамики, обожженной при 1650°С с введённой добавкой – предварительно синтезированного $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$

Надо полагать, что смешение и дополнительное измельчение водной смеси компонентов в бисерной мельнице не позволяют осуществить равномерное распределение предварительно синтезированного гексаалюмината стронция по объему структуры, исключить агрегацию и повысить активацию частиц к спеканию. Тем самым обеспечить эффект упрочнения керамики. Следовательно, для создания керамической связки с армирующим эффектом в структуре керамики системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ необходимо обеспечить условие для образования гексаалюмината стронция в процессе совместного обжига материала.

Такие условия, с точки зрения физико-химических процессов, можно реализовать с использованием предварительно синтезированного соединения

цирконата стронция (прекурсора). При введении его в состав шихты керамики перед мокрым совместным помолом будет обеспечено равномерное распределение по объему суспензии, пресс-порошка и отформованных образцов. При совместном обжиге керамики прекурсор, взаимодействуя с глиноземом, обеспечит образование керамической связки на основе гексаалюмината стронция и создание армирующей сетки в структуре керамики (способ 2).

Перед проведением синтеза прекурсора был произведен расчет исходных компонентов SrCO_3 и ZrO_2 методом молярных масс. По результатам расчета для синтеза 100 г. Необходимо 54,55 г. SrCO_3 и 45,45 г. ZrO_2 в процентном соотношении 54,55 SrCO_3 и 45,45 мас.% ZrO_2 .

Предварительная механическая активация смеси реагентов продолжительностью до 10 мин. приводит к росту степени образования SrZrO_3 в 2-3 раза. Согласно полученным данным [123] механическая активация смеси ($\text{SrCO}_3+\text{ZrO}_2$) в течение 10-15 мин. и последующее ее прокалывание при температуре (1050-1100) $^{\circ}\text{C}$ продолжительностью 3-5 ч. обеспечивает полный синтез SrZrO_3 .

В наших экспериментах методика подготовки шихты из эквимольной смеси состояла из следующих операций: приготовление 70 мас.% водной суспензии $\text{SrCO}_3+\text{ZrO}_2$ на основе деионизованной воды с проводимостью не более 5 мксм и добавлением 0,6 мас.% диспергатора марки DolapixCE 64; механоактивация суспензии $\text{SrCO}_3+\text{ZrO}_2$ с последующей распылительной сушкой суспензии; проведение ДТ и ТГ анализов для определения оптимальной температуры синтеза механоактивированной смеси; высокотемпературный синтез смеси; проведение РФА анализ на наличие 100% фазы SrZrO_3 .

Механоактивация выполнялась на бисерной мельнице MiniFer/MiniCer Netzsch, размольный стакан, атритор и мелющие тела (диаметром 0,75 мм) которой выполнены из диоксида циркония. Режим включал в себя: загрузку стакана (240 мл) мелющими телами объемом 65% от объема помольной

камеры, вращение атритора размольной камеры со скоростью 1200 об./мин в течение 10 мин. Обезвоживание суспензии смеси осуществлялась на распылительном сушиле MOBILE MINOR (GEA Niro) по режиму: температура на входе/выходе 260/110°C, подача суспензии под давлением (0,5-0,7) бар (при ограничителе редуктором на входе (3-5) бар) с помощью перистальтического насоса со скоростью 40-60 об/мин, противоток горячего воздуха осуществляли вентилятором со скоростью (1900-2000) об/мин.

Согласно полученным результатам ДСК и ТГ предварительно активированной смеси (рис. 3.19) следует, что начало разложения карбоната стронция соответствует температуре 796°C и этот процесс протекает до температуры 1250°C.

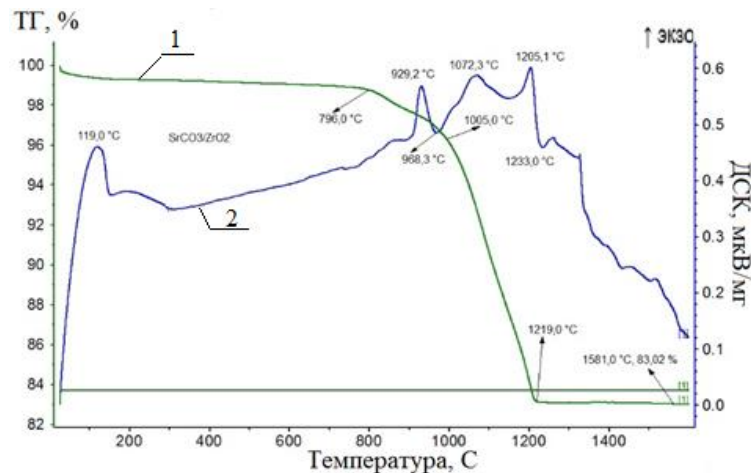


Рисунок 3.19 – Термограмма ДСК и ТГ эквимольной смеси SrCO_3 и ZrO_2 : 1 – ТГ; 2 – ДСК

В этом интервале температур проявляется четыре экзоэффекта при температурах 929,2°C; 1072,3°C; 1205,1°C и 1250°C, обусловленные образованием цирконата стронция и возможным полиморфизмом диоксида циркония. С дальнейшим увеличением температуры резких эффектов на термограмме не обнаруживается. Следовательно, образование цирконата стронция происходит в широком интервале температур от 929,2°C до 1250°C со ступенчатыми максимумами.

Согласно [157, 158] синтез цирконата стронция из эквимольной смеси $\text{SrCO}_3 + \text{ZrO}_2$ протекает в интервале температур 1100-1200°C, при этом образуется твердый раствор состава $\text{SrZrO}_3\text{-ZrO}_2$.

Исходя из результатов термограммы исходной смеси, синтез прекурсора SrZrO_3 нами был осуществлен при температуре 1250°C с изотермической выдержкой в течение 6 часов и со скоростью охлаждения и нагрева смеси $3\text{--}6^\circ\text{C}/\text{мин}$. Рентгенофазовый анализ продукта (рис. 3.20) синтеза фиксирует единственное соединение – SrZrO_3 .

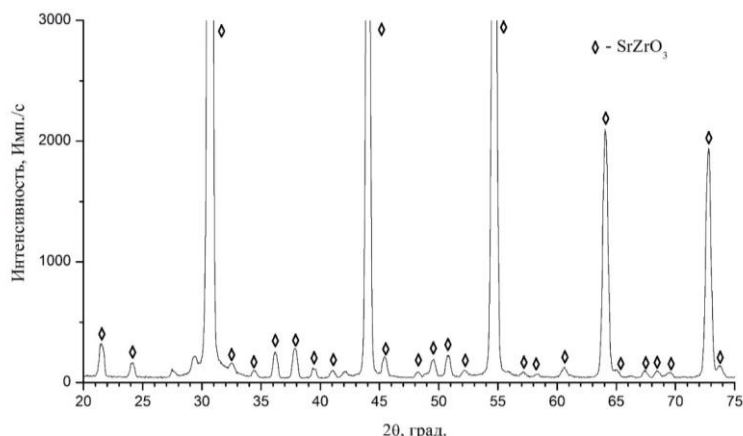


Рисунок 3.20 – Рентгенограмма синтезированного цирконата стронция

Порошок цирконата стронция был диспергирован в водной среде и смешен с водной суспензией оксидов алюминия и циркония.

Соотношение оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2$ составляло 3:1. Шихта в виде водной суспензии керамики совместно с прекурсором – SrZrO_3 подвергались тщательному смешиванию и дополнительному измельчению в бисерной мельнице по тем же режимам, что и при первом способе получения плателетных структур. В полученную водную смесь вводились органические связки и получали пресс-порошок методом распылительной сушки с последующим формованием образцов материала. Обжиг отформованных образцов керамики с прекурсором – SrZrO_3 был произведен при температуре 1500°C на воздухе с выдержкой в течение 6 часов.

Рентгенофазовый анализ (рис. 3.21) обожжённых образцов фиксирует многофазный состав керамики, состоящий из диоксида циркония с тетрагональной и моноклинной модификацией, корунда и гексаалюмината стронция.

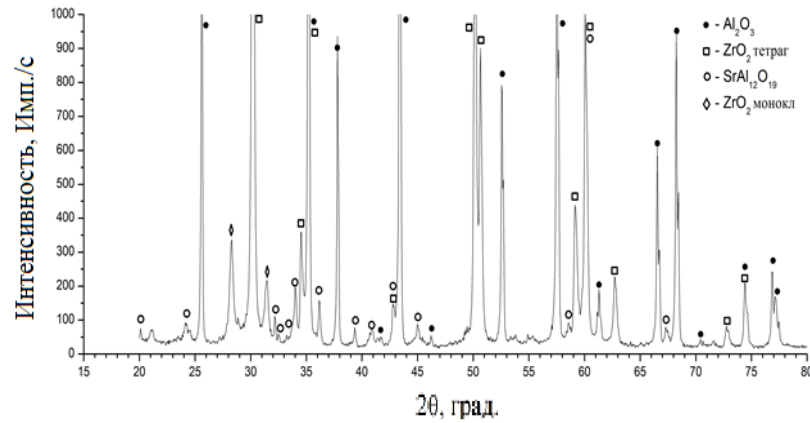


Рисунок 3.21 – Рентгеновская дифрактограмма алюмоциркониевой керамики с введённым перед спеканием прекурсора – SrZrO_3

Микрофотографии – РЭМ (рис. 3.22) обожжённых образцов свидетельствуют о мелкозернистой ($1 \div 3$ мкм) структуре, с плотноупакованными кристаллами корунда и диоксида циркония, а также с наличием пластинчатых зерен гексаалюмината стронция, равномерно распределенных по объему керамики. Конгломерации плателетов в этом случае не обнаружено.

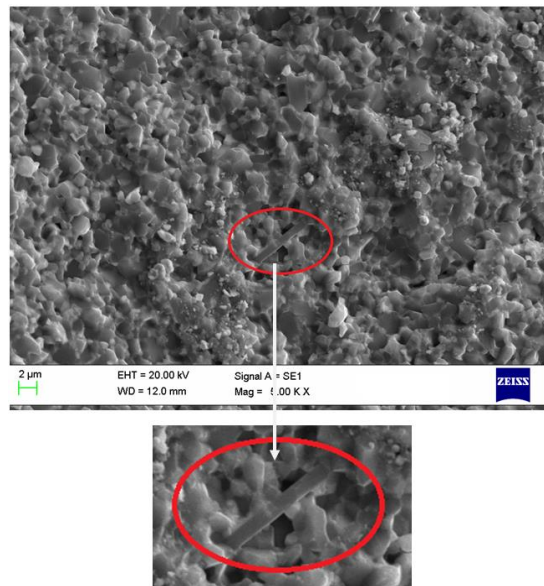


Рисунок 3.22 – Микрофотографии растровой электронной микроскопии - РЭМ алюмоциркониевой керамики с добавкой SrZrO_3

Образование керамической связки на основе гексаалюмината стронция в структуре керамики системы $\text{SrZrO}_2\text{-ZrO}_2$ в процессе обжига и проявление эффекта армирования подтверждается результатами измерения

прочности образцов при статическом изгибе. Прочность обожжённой керамики при температуре 1500°C и выдержке 6 часов возрастает на 30% (табл. 3.9.).

Таблица 3.9 – Прочность алюмоциркониевой керамики с гексаалюминатом стронция, полученного разными способами

Способ формирования керамической связки на основе гексаалюмината стронция в структуре керамики	Кажущаяся плотность, г/см ³	Прочность при изгибе, МПа
Введение предварительно синтезированного гексаалюмината стронция в шихту керамики (способ 1)	4,30-4,33	650
Синтез гексаалюмината стронция в структуре керамики в процессе совместного обжига с прекурсором SrZrO ₃ (способ 2)	4,34-4,40	860

Таким образом, создание керамической связки на основе гексаалюмината стронция в структуре алюмоциркониевой керамики с использованием прекурсора - цирконата стронция и совместного обжига является наиболее эффективным по сравнению с предварительным синтезом гексаалюмината стронция и его введением в шихту перед помолом.

3.6. Процессы формирования фазового состава и структуры алюмоциркониевой керамики с добавками SrZrO₃ и Cr₂O₃

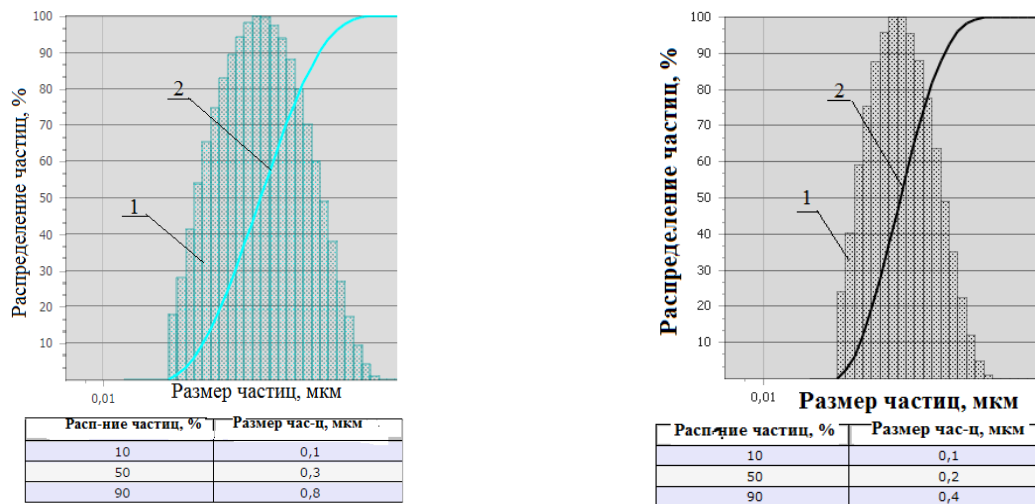
Как было показано ранее для достижения повышенной плотности и прочности керамики системы Al₂O₃-ZrO₂ необходимо использовать высокочистые, ультрадисперсные порошки исходных компонентов и создание керамической связки в её структуре на основе гексаалюмината стронция [147, 159-163, 167-172].

Для алюмоциркониевой керамики требования по дисперсности исходных компонентов и достижение высокой частоты могут быть обеспечены механическим измельчением в бисерной мельницы [147, 159].

Как следует из предыдущих результатов экспериментов для алюмоциркониевой керамики получение керамической связки на основе гексаалюмината стронция возможно в процессе спекания самой керамики

при введении в шихту предварительно синтезированного прекурсора – цирконата стронция [160-163]. Такой способ упрочнения в последнее время широко используется в различных областях материаловедения, в том числе керамической, огнеупорной, строительной [173, 174].

В качестве исходных компонентов шихты были использованы: диоксид циркония марки PSZ-5,5Y (США), стабилизированный 5,5 мас.% оксидом иттрия, глинозем марки Almatis CT 3000 GS (Германия) и предварительно синтезированный по установленному режиму прекурсор – цирконат стронция. Состав шихты состоял из глинозема – 73,0; диоксида циркония – 25,0; прекурсора – 1,7 и добавки оксида хрома – 0,3 мас.%. Технологически порошкообразный цирконат стронция диспергировался в водной суспензии (40 мас.%) и смешивался с водной суспензией (35 мас.%) оксидов алюминия и циркония (3:1). Гомогонезация смеси и дополнительное измельчение осуществлялось на бисерной мельнице с добавкой диспергатора марки DolapixCE 64 (Германия) в количестве 0,6 мас.% по установленному режиму помола. Гранулометрический состав шихты показан на рис. 3.23.



а. до помола: 1 – дифференциальное распределение частиц;
2 – интегральное накопление частиц

б. после помола: 1 – дифференциальное распределение частиц;
2 – интегральное накопление частиц

Рисунок 3.23 – Гранулометрический состав шихты до (а.) и после (б.)

мокрого помола в бисерной мельнице

Из представленных кривых распределения частиц шихты следует, что

измельчение существенно сужает интервал распределения частиц по размеру и сдвигает максимум гауссовской кривой в сторону мелкой фракции. Размер частиц измельченной шихты находится в пределах 0,05-0,40 мкм, что соответствует субмикронному состоянию. Такая дисперсность компонентов шихты потенциально создает основу для интенсификации процессов твердофазного спекания и формирования мелкозернистой структуры керамики. После измельчения в водную суспензию смеси была введена органическая связка, состоящая из 10%-го раствора ПВС марки 16/1 (Россия) и 30%-го раствора полиэтиленгликоля марки ПЭГ 2000 (Россия) в количестве 2 мас.% - ПВС и 1 мас.% - ПЭГ 2000 в пересчете на сухое вещество. Контроль состояния (рН) суспензии перед приготовлением пресс-порошка в распылительной сушилке осуществлялся водным раствором 10 об.% аммиака. Норма рН по всем переделам суспензией находилась в пределах 9,0-9,5.

Режим приготовления гранулированного пресс-порошка в распылительном сушилке предусматривал режим: температура на входе и выходе, как 260/110°C, подача суспензии под давлением 0,05-0,07 МПа, противоток горячего воздуха осуществлялся со скоростью 1900-2000 об/мин. Влажность гранулированного порошка составляла $1,7 \pm 0,3$ мас.%.

На рис. 3.24 и 3.25 показано морфология и распределение гранул приготовленного пресс-порошка шихты алюмоциркониевой керамики.

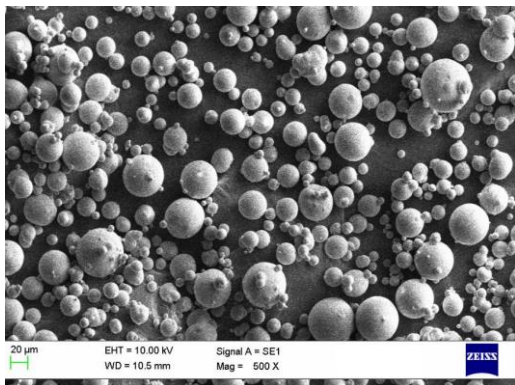


Рисунок 3.24 – Микрофотография пресс-порошка шихты алюмоциркониевой керамики

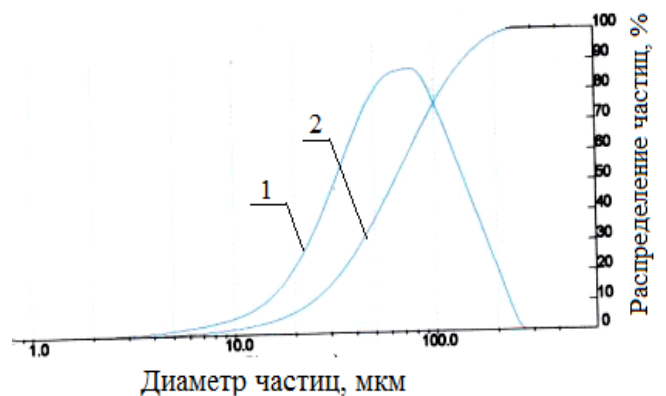


Рисунок 3.25 – Гранулометрический состав пресс-порошка шихты алюмоциркониевой керамики: 1 – дифференциальное распределение частиц; 2 – интегральное накопление частиц

Следует отметить, что гранулы пресс-порошка имеют форму идеальных сфер со значительным разбросом по размерам от 10 до 300 мкм. Такое распределение гранул позволяет при прессовании заготовок достичь максимального их уплотнения, создать дополнительные предпосылки для равномерного удаления связующего, уменьшение микродефектов и более активного спекания. Прессование образцов из пресс-порошка выполнялось на двухстороннем гидравлическом прессе типа ЕРМ-120 до плотности сырого тела 2,40-2,50 г/см³. Для прогноза режима спекания образцов была снята термограмма приготовленного пресс-порошка на воздухе в интервале 20-1600°С. Анализ термограммы (рис. 3.26) показывает, что процессы удаления воды и связующего происходят в интервале температур 20-650°С. При этом процесс сопровождается двумя экзоэффектами при температурах 303,1 и 380,8°С, что связано с последовательным выгоранием связки ПВС, пластификатора ПЭГ и диспергатора.

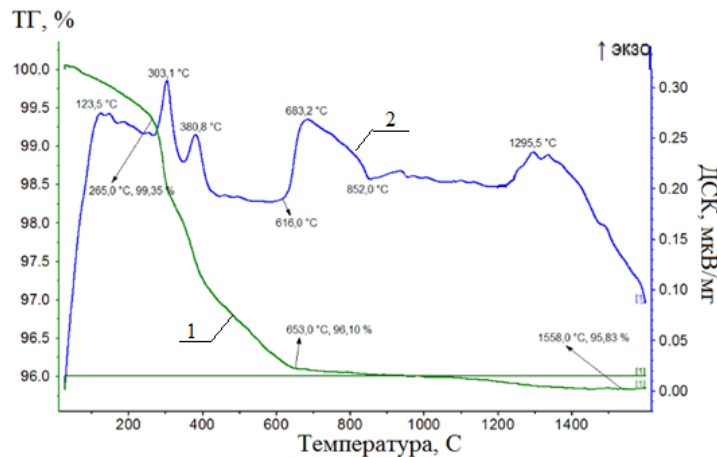


Рисунок 3.26 – Термограмма пресс-порошка шихты алюмоциркониевой керамики с добавками SrZrO₃ и Cr₂O₃: 1 – ТГ; 2 – ДСК

Удаление связующего протекает равномерно с небольшими перегибами на кривой ТГ в области наблюдаемых экзоэффектов. В интервале температур 616-852°С проявляется размытый экзоэффект при максимальной температуре 683,2°С. Видимо, это связано с разложением прекурсора – цирконата стронция на оксиды. В интервале 852-1230°С экстремумов не обнаруживается. По всей вероятности, при этих температурах зарождается

образование гексоалюмината и с температуры 1230°C проявляется размытый экзоэффект с максимумом при температуре 1295°C вплоть до температуры 1420°C. Этот экзоэффект обусловлен образованием гексоалюмината стронция. Из кривой экзоэффекта можно допустить, что процесс образования протекает медленно и в широком интервале температур. Исходя из результата термоанализа пресс-порошка, был выбран режим обжига отпрессованных образцов (рис. 3.27, табл. 3.10). Следует отметить, что предусмотренные режимам скорости нагрева и изотермические выдержки при температурах 1300-1500°C были направлены для обеспечения мягких условий удаления связующего и необходимого времени на образование гексаалюмината стронция с ростом его кристаллов. Изотермические выдержки необходимы также для обеспечения медленно протекающих процессов твердофазного спекания керамики.

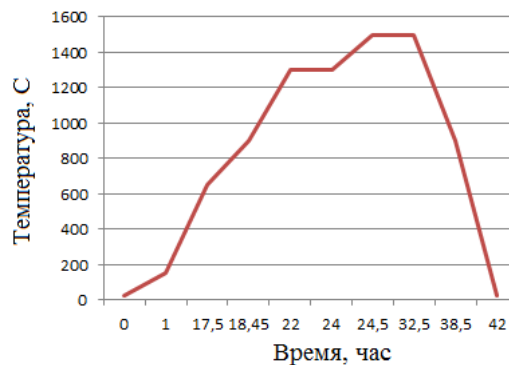


Рисунок 3.27 – Температурная кривая обжига алюмоциркониевой керамики с добавками SrZrO_3 и Cr_2O_3

Таблица 3.10 – Режим спекания алюмоциркониевой керамики с добавками SrZrO_3 и Cr_2O_3

Скорость, °С/мин	T, °С	Выдержка, мин
2	20-150	-
0,5	150-650	-
3	650-900	-
2	900-1300	-
-	1300-1300	120
2,5	1300-1500	-
-	1500-1500	480
2	1500-900	-
5	900-20	-

Плотность образцов после первой стадии спекания составляла 94-95% от теоретической. Для достижения максимальной плотности композита, близкой к теоретическому значению и максимальному завершению объемной диффузии при спекании, обожженные образцы на воздухе при температуре 1500°С, были дополнительно подвергнуты кратковременному горячему изостатическому прессованию при давлении 200 МПа в инертной среде аргона при температуре 1450°С с выдержкой в течение 1 часа. Применение двухстадийного спекания позволило получить структуру керамики с полностью не менее 99,0% от теоретической (не менее 4,36 г/см³).

Соотношение основных оксидов алюминия и циркония, а также содержания стабилизирующего компонента – оксида иттрия и образователя гексаалюмината – оксида стронция по данным химического состава обожженной алюмоциркониевой керамики соответствовало выбранному составу шихты (табл. 3.11).

Таблица 3.11 – Химический состав обожжённой алюмоциркониевой керамики

Оксид	Содержание, мас.%
Al ₂ O ₃	72,87
ZrO ₂	25,22
Y ₂ O ₃	0,58
Cr ₂ O ₃	0,32
SrO	0,77
TiO ₂	не обнаружен
MgO	0,06
SiO ₂	0,015
Fe ₂ O ₃	не обнаружен
Na ₂ O	не обнаружен

Алюмоциркониевая керамика представляла собой многофазную структуру, состоящую из кристаллов диоксида циркония в двух модификациях, корунда и гексаалюмината стронция (рис. 3.28). Содержание моноклинной фазы в диоксиде циркония в общей композиции составляла 24,4%.

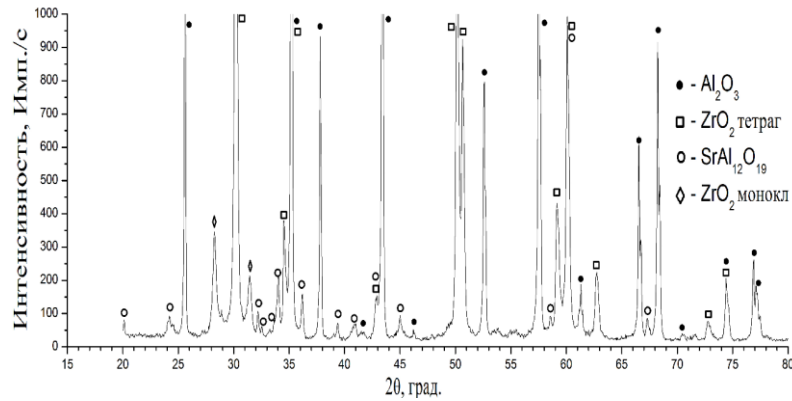


Рисунок 3.28 – Рентгеновская дифрактограмма обожжённой при 1500°C алюмоциркониевой керамики

На рис. 3.28, 3.29 показаны фазовый состав и микроструктура обожжённой алюмоциркониевой керамики. Структурной особенностью материала является: мелкозернистость, плотноупакованность кристаллов, практическое отсутствие межзёренной пористости и наличие равномерно расположенных по объёму пластинчатого вида кристаллов гексаалюмината стронция. Матрица материала состоит из призматических кристаллов диоксида циркония (не более 1 мкм) и шестиугольных зерен корунда (не более 2 мкм). Пластинчатые кристаллы соединения $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ имеют размер по ширине не более 0,3 мкм, а по длине 2-5 мкм. Спеченный керамический композит трехфазный и по данным РФА содержит кристаллы корунда с высоким совершенством и высокой интенсивностью дифракционных линий (рис. 3.28).

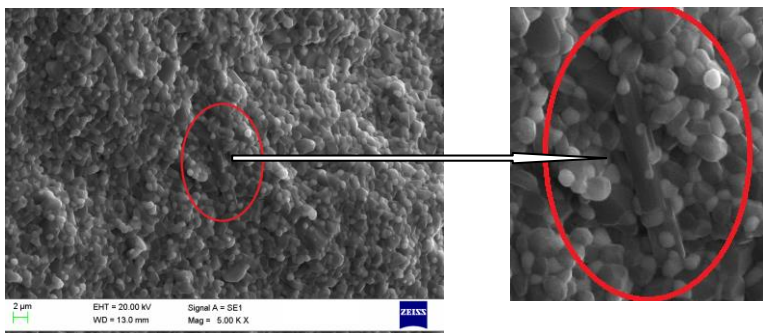


Рисунок 3.29 – Микрофотография структуры алюмоциркониевой керамики, обожжённой при 1500°C

Из микрофотографии следует, что расположение пластинчатых

кристаллов гексаалюмината по объему тела хаотичное, равномерное. В табл. 3.12 приведены физико-механические характеристики алюмоциркониевой керамики для ряда партий изготовления образцов.

Таблица 3.12 – Физико-механические характеристики алюмоциркониевой керамики разных партий изготовления

Партия керамики	Кажущаяся плотность, г/см ³	Относительная плотность, %	Прочность при статическом изгибе, МПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	Микротвердость, ГПа
1	4,37	99,32	1213±40	7,12	17,2
2	4,36	99,09	1205±40	6,90	17,1
3	4,38	99,36	1264±40	7,64	17,3
4	4,36	99,09	1201±40	6,97	17,1

Как следует (табл. 3.12) алюмоциркониевая керамика обладает высоким уровнем физико-механических характеристик: кажущаяся плотность материала в пределах 4,36-4,38 г/см³ с относительной плотностью в пределах 99,09-99,36%; трещиностойкость составляла более 6,90 МПа·м^{1/2} и микротвердость более 17,0 ГПа. Прочность образцов при статическом изгибе составляет не менее 1200 МПа [175, 176]. Разброс значений физико-механических характеристик разных партий керамики не велик. Это свидетельствует о высокой воспроизводимости по всем физико-механическим характеристикам керамики и стабильности установленных режимов изготовления.

Таким образом, высокоплотная, прочная, алюмоциркониевая керамика с мелкозернистой структурой может быть получена при определенном соотношении оксидов стронция и алюминия, а также с применением прекурсора цирконата стронция и оксида хрома. При этом исходные компоненты шихты – порошкообразные оксиды и промежуточные продукты должны быть особо чистыми (содержание примесей не более 1,0 мас.%) и по дисперсности должны соответствовать субмикронному состоянию ($d < 1,0$ мкм). Образование керамической связки на основе гексаалюмината стронция и равномерное её распределение в материале происходит в процессе обжига керамики с наличием в шихте предварительного синтезированного прекурсора – цирконата стронция. Пластинчатые

кристаллы образующегося в процессе обжига гексаалюмината стронция создают в структуре материала армирующую сетку, укрепляющую композит к механическим и истирающим усилиям.

3.7. Выводы по третьей главе

1. Наиболее высокий уровень прочностных свойств (прочность > 1200 МПа, микротвердость $> 17,0$ ГПа, трещиностойкость $> 6,9$ МПа·м^{1/2}) алюмоциркониевой керамики в значительной мере обеспечивается рациональным соотношением основных компонентов шихты $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$, как 3:1, и видом вводимых добавок - Cr_2O_3 и SrZrO_3 . Выбор рационального соотношения основных компонентов был осуществлен с учетом границы высокотемпературного (1900°C) эвтектического расплава диаграммы состояния $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$.

2. Активацию тугоплавких исходных порошков глинозема – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и диоксида циркония $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ к спеканию можно осуществить за счет достижения их субмикронного состояния ($d \leq 1$ мкм) при механическом измельчении в бисерной мельнице при затраченной удельной энергии 0,6-0,8 кВт/час. Механическая активация исходных порошков основных компонентов шихты интенсифицирует процессы твердофазного спекания и повышает плотность обожжённого материала на 8-9%.

3. Спекание образцов из тугоплавких исходных оксидов алюминия и циркония и их смесей в интервале температур $20\text{-}1650^\circ\text{C}$ происходят по диффузионному механизму уплотнения порошков, при этом скорости уплотнения с возрастанием температуры изменяются. Наиболее активные стадии спекания соответствуют $1100\text{-}1220^\circ\text{C}$ (для диоксида циркония) и $1340\text{-}1460^\circ\text{C}$ (для оксида алюминия). Различия в интервалах температур активного спекания связаны с особенностями структурно-фазового состояния исследуемых образцов оксидов. Твердый раствор оксида циркония, частично стабилизированный оксидом иттрия, обладает повышенной активностью к диффузионным процессам, что проявляется в сравнительно низкой температуре (1100°C) начала активного спекания по сравнению с оксидом алюминия (1340°C). Механизмы спекания алюмоциркониевых смесей

идентичны диффузионным процессам спекания отдельных оксидов циркония и алюминия.

4. Упрочнение алюмоциркониевой керамики может быть осуществлено за счет создания керамической связки из соединений с игольчатой или пластинчатой формы зерен, которая скрепляет кристаллы матрицы и является барьером для распространения поверхностной трещины. Гексаалюминат стронция - $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ с пластинчатым габитусом кристаллов является эффективным соединением при получении алюмоциркониевой керамики с повышенным уровнем физико-механических свойств. Наибольший эффект по упрочнению достигается при использовании технологического приема – предварительного синтеза прекурсора - цирконата стронция - (SrZrO_3) с последующим его введением в шихту и совместного обжига керамики.

5. Основой для разработки состава и технологии алюмоциркониевой керамики с мелкозернистой, плотноупакованной структурой и высоким уровнем физико-механических свойств является комплексное обеспечение физико-структурных и технологических факторов, как то: высокую чистоту (примеси < 1 мас.%) сырья и субмикронную дисперсность исходных компонентов ($d \leq 1$ мкм); виды допирующих добавок (Cr_2O_3 и SrZrO_3) и высокую гомогенность шихты; применение диспергатора марки DolapixCE 64 с уникальными свойствами и связующих компонентов пресс-порошка; рациональные режимы прессования и спекания изделий; эффективную реализацию упрочнения материала за счет трансформационного механизма модификационного перехода ZrO_2 и создания керамической связки на основе гексаалюминатом стронция, армирующую матрицу структуры материала.

Глава 4. Разработка состава и базовой технологии получения износостойкой алюмоциркониевой керамики. Реализация результатов в производстве ортопедических изделий

На основании анализа информационных источников (глава 1), выполненного цикла исследований по изучению физико-химических процессов взаимодействия компонентов шихты Al_2O_3 и ZrO_2 с добавками Cr_2O_3 и SrZrO_3 и формирования структуры при их подготовке, смешении, измельчении, синтезе и спекании алюмоциркониевой керамики (глава 3) были определены основные принципы проектирования составов алюмоциркониевой керамики с высокой прочностью, плотностью и износостойкостью.

Исходные компоненты составов должны обладать высокой чистотой по наличию примесей, при этом порошки тугоплавких оксидов (Al_2O_3 и ZrO_2) должны находиться в субмикронном состоянии ($d < 1$ мкм). Как показали исследования процессов помола исходных компонентов глинозема и диоксида циркония (глава 3.1) ультрадисперсное состояние порошков достигается при применении бисерных мельниц в рациональном режиме измельчения.

Исходный глинозем Al_2O_3 высокой чистоты должен находиться в альфа фазе с содержанием более 99,0%, а диоксид циркония должен быть частично стабилизирован оксидом иттрия. Согласно исследованиям предшественников такая стабилизация достигается допированием диоксида циркония 3-5 мас.% оксидом иттрия. По диаграмме состояния системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (глава 1) существует широкая область твердых растворов, как на основе ZrO_2 , так и на основе Y_2O_3 . Твердые растворы относятся к моноклинной и тетрагональной сингонии. При внедрении Y_2O_3 в решетку ZrO_2 снижается температура полиморфного превращения тетрагональной фазы в моноклинную с 1170 до 550°C и и обеспечивает диоксиду циркония частичную стабилизацию при нормальных условиях. В интервале 1500-1650°C допированный диоксид циркония 2-5 мас.% Y_2O_3 существует в двухфазной области (тетра и

моноклинной фаз). Важно, при этом оценить их оптимальное соотношение фаз для обеспечения устойчивости к длительному старению. Трещиностойкость и прочность ZTA-керамики обеспечивается согласно литературным данным [159-165, 205-210] допированием основного состава оксидами хрома, иттрия, тантала, церия, стронция.

4.1. Выбор основного состава алюмоциркониевой керамики

При разработке состава алюмоциркониевой керамики с высокими физико-механическими показателями использованы следующие результаты проведенного в работе научного исследования:

порошками основных исходных оксидов являлись - диоксид циркония марки PSZ-5.5Y (США), частично стабилизированный 5,5 мас.% оксидом иттрия, и глинозем с содержанием альфа фазы более 99,0% марки Almatis СТ 3000 GS (Германия) с химическим и гранулометрическим составом согласно табл. 3.1. и рис. 3.2 (глава 3.1);

исходные порошки дополнительно механически измельчались до субмикронного состояния ($d < 1$ мкм) в водной суспензии с использованием диспергатора DOLAPIX SE64 и применением бисерных мельниц с мелющими шарами из диоксида циркония с размерами 0,6-0,8 мм, при затраченной на помол удельной энергии 0,6-0,8 кВт/кг.

По результатам экспериментальных работ (табл. 4.1.) наиболее приемлемый уровень прочностных свойств (прочность, микротвердость, трещиностойкость) алюмоциркониевой керамики соответствует соотношению оксидов в смеси $Al_2O_3:ZrO_2$, как 3:1.

Создание керамической связки на основе гексаалюмината стронция в структуре алюмоциркониевой керамики в процессе совместного обжига основных компонентов шихты с прекурсором является наиболее эффективным (глава 3) по сравнению с предварительным синтезом гексаалюмината стронция и его введением в шихту перед помолом и последующим обжигом материала. В качестве прекурсора целесообразно использовать предварительно синтезированный цирконат стронция - $SrZrO_3$ с

введением его в основную шихту в виде водной суспензии. Активатором спекания и ингибитором роста кристаллов оксида алюминия рационально использовать добавку оксида хрома.

Таблица 4.1 – Компонентные составы шихты и свойства алюмоциркониевой керамики, обожжённой при 1650°C

Свойства	Состав керамики, мас. %				
	100Al ₂ O ₃	75Al ₂ O ₃ + 25 3Y-ZrO ₂	50Al ₂ O ₃ + 50 3Y-ZrO ₂	25Al ₂ O ₃ + 75 3Y-ZrO ₂	100ZrO ₂
Линейная усадка, %	16,3	16,5	17,7	18,3	20,3
Микротвердость, ГПа	20,0±1,5	19,2±0,6	18,2±0,5	14,7±0,4	12,9±0,6
Трещиностойкость, Мпа*м ^{1/2}	3,2	4,4	4,3	-	5,71
Прочность на изгиб, МПа	370±40	780±50	870±50	850±30	700±50
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,95	4,25	4,71	5,39	5,82
Относительная плотность, %	99,2	97,27	98,1	93,0	96,12

Основной состав шихты состоял из глинозема марки СТ 3000 SG – 73,0; диоксида циркония PSZ-5.5Y – 25,0; прекурсора - SrZrO₃ – 1,70 и добавки оксида хрома - Cr₂O₃ – 0,30 мас.%.

4.2. Основные технологические операции получения алюмоциркониевой керамики

Все компоненты шихты должны вводиться в виде водных суспензий, согласно установленным требованиям табл. 4.2, при необходимости компоненты шихты должны подвергаться деагломерации для снижения эффектов агрегации малых добавок в процессе введения. В главе 3 показано, что для получения высокочистых, ультрадисперсных порошков твердых оксидов циркония и алюминия целесообразно применять бисерные мельницы с мелющими шарами из диоксида циркония с размерами 0,6-0,8 мм при затраченной на помол удельной энергии 0,6-0,8 кВт/кг. Ультрадисперсное состояние порошкообразных оксидов циркония и алюминия активирует

твердофазное спекание и повышает плотность обожжённого материала.

Таблица 4.2 – Водные суспензии исходных компонентов шихты алюмоциркониевой керамики

Компонент состава шихты	Состав суспензии		
	Наименование компонента	Количество, мас.%	Норма pH суспензии
Глинозем марки СТ 3000 SG (Германия)	Глинозем марки СТ 3000 SG	65	8,6-9,2
	Вода деионизованная с проводимостью не больше 5 мксм	35	
	Диспергатор DolapixCE 64	0,6% от количества глинозема	
Диоксид циркония марки 3YzrO ₂ PSZ-5.5Y (США)	Диоксид циркония марки 3YzrO ₂ PSZ-5.5Y	65	8,8-9,4
	Вода деионизованная с проводимостью не больше 5 мксм	35	
	Диспергатор DolapixCE 64	0,6% от количества диоксида циркония	
Оксид хрома марки Green “F3” (Германия)	Оксид хрома Green “F3”	50	9,0-9,2
	Вода деионизованная с проводимостью не больше 5 мксм	50	
	Диспергатор DolapixCE 64	0,6% от количества оксида хрома	
Прекурсор SrZrO ₃ , предварительно синтезированный	Прекурсор SrZrO ₃	40	9,5-10,1
	Вода деионизованная с проводимостью не больше 5 мксм	60	
	Диспергатор DolapixCE 64	0,6% от количества прекурсора	

Для обеспечения качества прессовки и снижения давления прессования применяются два технологических приема – введение органических добавок, оказывающих пластифицирующие и текучие свойства керамическому пресс-порошку, и гранулирование пресс-порошка методом распылительной сушки в сферическую форму гранул оптимальную для прессования. В качестве пластификатора был использован полиэтиленгликоль марка 2000, производитель ЗХК «ЭКОТЕК» (Россия) по ТУ 2483-008-71150986-2006, а в качестве органической связки использован поливиниловый спирт марки 16/1, производство Россия по ГОСТ 10779-97.

Известны различные способы прессования: одностороннее осевое (с приложение усилия прессования в плоскости Z сверху), двустороннее осевое (с приложение усилия прессования в плоскости Z снизу и сверху), изостатическое (с приложение усилия прессования в двух плоскостях X и Y), гидростатическое (с приложение усилия прессования в трех плоскостях X , Y и Z).

Наиболее оптимальным и обеспечивающим равномерную плотность прессовки является метод изостатического (с приложение усилия прессования в двух плоскостях X и Y) в виде групповой или единичной заготовки. По результатам анализа плотности заготовок и морфологии их поверхностей установлено, что предварительное увлажнение керамического порошка позволяет снизить эффект охрупчивания гранул пресс-порошка и уменьшает эффекта «взрыва» гранул в процессе прессования и, следовательно, уменьшает количество скрытых мелких пор и пустот в заготовке.

Перед прессованием пресс-порошок целесообразно подвергать увлажнению деионизованной водой до влажности 1,5-2,0% в течение 48-72 часов.

Обжиг – важнейшая операция технологического процесса изготовления керамики, при котором формируется её микроструктура, определяющая комплекс физико-технических свойств материала. Обеспечение высоких эксплуатационных свойств алюмоциркониевой керамики (трещиностойкость, механическая прочность, плотность и др.) возможно лишь при получении изделий с мелкозернистой, высокоплотной (близкой к теоретической) микроструктурой [73, 101, 177]. Достижение высокой плотности керамики на основе тугоплавких оксидов требует высокотемпературного нагрева и продолжительных выдержек. В соответствии с результатами исследования [164, 166] процессы твердофазного спекания индивидуально каждого из оксидов алюминия и циркония, а также их смеси протекают в широком интервале температур от 900 (для ZrO_2) и 1150 (для Al_2O_3) до 1650°C и более

(для ZrO_2). Однако даже при обжиге $1650^\circ C$ микроструктура алюмоциркониевой керамики не является абсолютно плотной. Содержание открытой и закрытой пористости составляет 1-2%, кажущаяся плотность керамики, составляет 97-98% от теоретической.

Эти условия противоречат возможностям создания мелкозернистой структуры, поскольку при высоких температурах и длительных выдержках неизбежен рекристаллизационный рост кристаллов.

Для обеспечения мелкозернистой структуры керамики важно проводить спекание при относительно невысоких для данного материала температур, но в этом случае экспоненциально увеличивается время выдержек и порою в принципе не позволяет получить высокую плотность материала в сочетании с мелкозернистой структурой. Решением данной проблемы является применимый в мировой практике метод горячего изостатического прессования (ГИП) – уплотнение в инертной среде с приложенным давлением при относительно низких температурах. Данный метод спекания не подходит для уплотнения сырого керамического «green body» материала в виду низкой изначальной плотности материала и наличия горючих добавок, применяемых для улучшения прессования, в связи с этим предварительно сырое тело «green body» нужно нагреть до удаления органики и достижения определенной плотности. Следует отметить, что значение плотности заготовки перед горячим изостатическим прессованием – это важный показатель для максимального уплотнения в режимах ГИП. Экспериментально была определена плотность керамики после свободного обжига – 95-96% от теоретической.

Для алюмоциркониевой керамики процессы уплотнения и формирования структуры при обжиге, как было показано ранее, связаны со сложными физико-химическими взаимодействиями между основными компонентами шихты и вводимыми допирующими добавками. Важно, при этом учитывать температурный полиморфизм диоксида циркония, эффект частичной его стабилизации и механизм трансформационного упрочнения.

Известно [43] механизм трансформационного упрочнения обусловлен тем, что энергия, возникающая в вершине трещины за счет больших механических напряжений, способствует фазовому переходу тетрагональной модификации в моноклинную ZrO_2 . Увеличение объема зерен ZrO_2 , происходящее при фазовом переходе, сжимает структуру керамики и блокирует дальнейшее распространение трещины. Тетрагонально-моноклинный полиморфизм ZrO_2 в керамике в значительной степени зависит от размера кристаллов. Известно, что изменение поверхностной энергии фазового перехода обратно пропорциональна размеру кристаллов. Поэтому получение алюмоциркониевой керамики с субмелкозернистой структурой является одним из основных факторов для обеспечения максимального эффекта трансформационного упрочнения, уменьшения дефектов при механической обработке, получения высокоплотной, полированной поверхности изделий.

Наряду с высокотемпературным нагревом при получении высокоплотной, устойчивой к старению алюмоциркониевой керамики важным технологическим фактором является среда при обжиге. Спекание в вакууме или бескислородной среде при температуре не менее $1600^{\circ}C$ позволяет избежать дестабилизации ZrO_2 при охлаждении и получить плотный материал. Это объясняется возможной дополнительной стабилизацией высокотемпературных фаз ZrO_2 за счет кислородных вакансий, возникающих в процессе спекания в такой среде [178]. Следует заметить, что при применении керамических изделий с высокой прочностью и износостойкостью для медицины и специальной техники материал должен обеспечить высокую полированность трущихся поверхностей изделий (Ra не более $0,02$ мкм).

Керамические изделия специального назначения, как правило, имеют сложную конфигурацию. Следовательно, на операциях формообразования и обжига целесообразно применять изостатические методы уплотнения материала для обеспечения равномерного давления по объему изделия и

недопущения его деформации. Решением противоречивых требований по режиму обжига и получению высокоплотной, мелкозернистой структуры алюмоциркониевой керамики может быть – использование метода двухстадийного спекания [179]. На первой стадии (свободный обжиг) нагрев можно осуществлять на воздухе при сравнительно пониженной температуре до определенной степени плотности материала, а на второй стадии (доспекание) – кратковременное горячее изостатическое прессование (ГИП, баротермическое спекание). Важной особенностью технологии ГИП является заметное снижение (до 10-15%) температуры, необходимой для спекания, что обусловлено приложенным давлением.

Следовательно, двухстадийное спекание при умеренных температурах позволяет исключить рекристаллизационный рост кристаллов и, одновременно, обеспечить максимальное уплотнение керамики.

Горячее изостатическое прессование, благодаря изотропной природе находящегося под высоким давлением газа, обеспечивает равномерное сжатие во всех направлениях, что позволяет получать изделия сложной формы с однородным уплотнением по всему объему, с высокой плотностью и малой пористостью материала. В качестве рабочей среды при ГИП – технологии чаще всего используют аргон, гелий или азот [116]. Высокий коэффициент теплопроводности рабочего газа, который при высоком давлении имеет плотность, близкую к плотности воды, является важным фактором в режиме охлаждения. Это способствует заметному уменьшению времени процесса охлаждения (сокращает общее время цикла), а в некоторых случаях позволяет применить ГИП – закалку [116].

Следовательно, высокую плотность алюмоциркониевой керамики можно достичь при приемлемых температурах нагрева (не более 1550°C) с применением двухстадийного спекания. В таких режимах нагрева рекристаллизационный процесс зерен сводится к минимуму, а активность спекания материала сохраняется достаточно высокой.

Образцы для испытания свойств в виде дисков с размерами $d = 30$ мм,

$h = 5$ мм и изделия сложной конфигурации для ортопедии были отформованы из пресс-порошка, полученного методом распылительной сушки, изостатическим прессованием на прессе модели Frey [164-166].

Первая стадия спекания алюмоциркониевой керамики

На рис. 4.1, табл. 4.3 показаны и приведены экспериментальные результаты спекания образцов – изделий на воздухе в различных режимах обжига. Наиболее полное спекание керамики протекает при длительной выдержке (8 час.) и температуре 1500°C (режим 4), при этом достигается максимальная усадка 17,0% и относительная плотность – 97,0%. Длительные выдержки 6-10 час. при 1300-1400°C оказались малы эффективными. Наблюдаемое [164] активное уплотнение образцов алюмоциркониевой керамики в интервале 1200-1450°C, достигая определенного состояния плотности, резко замедляется и для дальнейшей активации твердофазного спекания требуется дальнейшее повышение температуры нагрева и увеличение изотермической выдержки. Однако и в режиме 4 обжига полного уплотнения материала не достигается (относительная плотность – 97%).

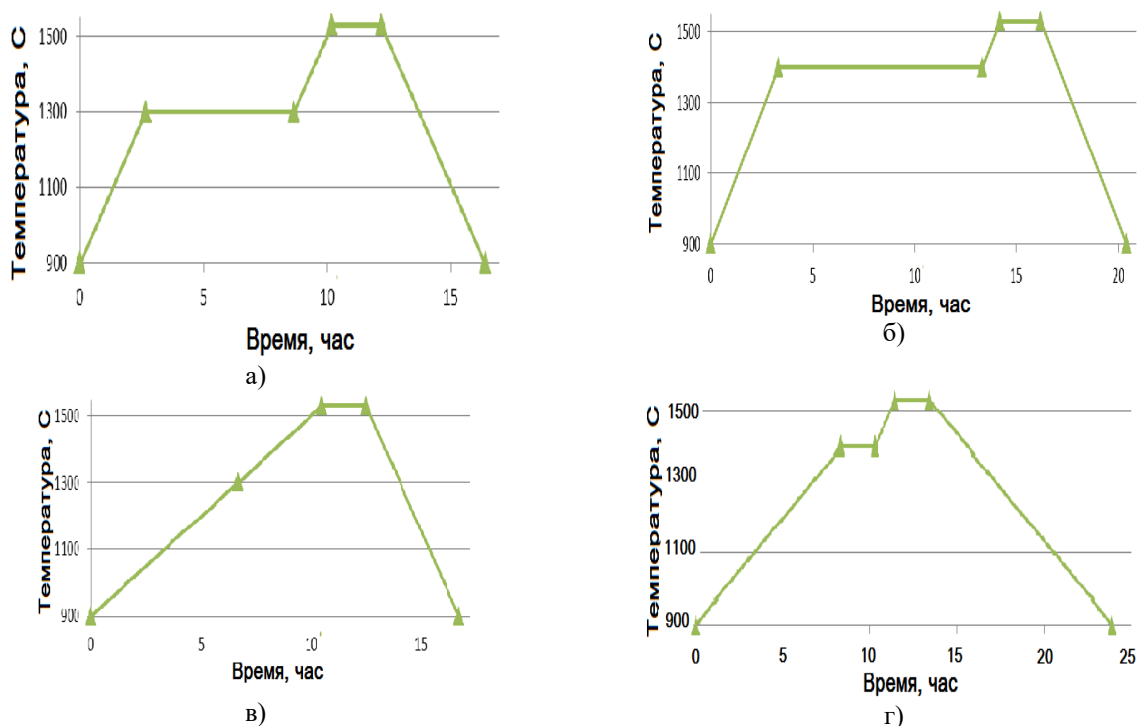


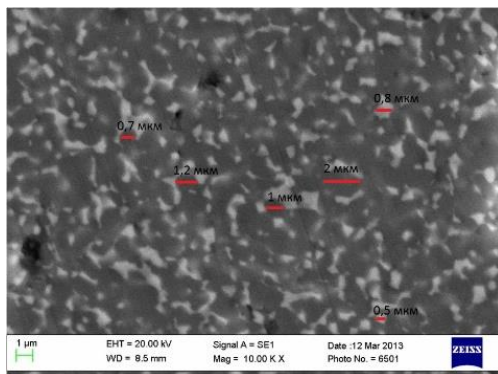
Рисунок 4.1 – Режимы обжига на воздухе образцов-изделий из алюмоциркониевой керамики:

а) – режим 1; б) – режим 2; в) – режим 3; г) – режим 4

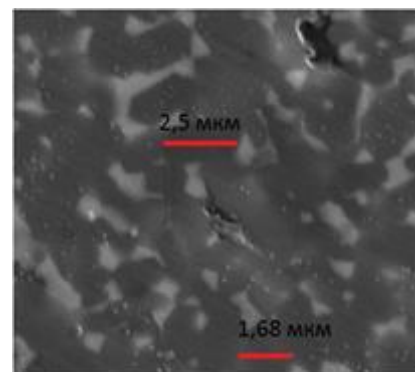
Таблица 4.3 – Режимы и результаты спекания на воздухе образцов-изделий из алюмоциркониевой керамики

№ режима	Параметры режима нагрева			Показатели спекания	
	Скорость нагрева, °С/мин	Изотермические выдержки, °С	Время выдержки, мин	Усадка, %	Относительная плотность, %
1	2,5	1300 1500	360 120	15,5	92
2	2,5	1400 1500	600 120	16,0	94
3	1,0	1500	120	16,6	96
4	2,0 2,5	1400 1500	120 480	17,0	97

Важно то, что заметного роста кристаллов при этом не происходит. Размер кристаллов корунда и диоксида циркония не превышает 1-2 мкм, количество межзеренной пористости составляет 1-2%. Экспериментально установлено, что повышение температуры более 1500°С вызывает рекристаллизационный рост кристаллов (рис. 4.2). Это оказывает отрицательное влияние как на временную стабилизацию тетрагонального диоксида циркония, так и весь комплекс физико-механических свойств.



а)



б)

Рисунок 4.2 – Микроструктура алюмоциркониевой керамики:

а) обожжённой при 1500°С; б) обожжённой при 1650°С

Принимая во внимание результаты ДСК, ТГ (рис. 3.26, табл. 3.10, глава 3) и различных режимов нагрева, был выбран рациональный режим обжига на первой стадии спекания керамики.

Скорости нагрева на этапе удаления органических добавок были невелики $0,5^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$, далее скорость повышалась в интервале разложения цирконата стронция. Для образования гексаалюмината стронция в интервале $1200\text{-}1350^{\circ}\text{C}$ скорость нагрева уменьшалась и при 1300°C была предусмотрена двухчасовая выдержка. Последующий нагрев осуществлялся со скоростью $2,0\text{-}2,5^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$ До 1500°C и выдержкой 8 час. На первой стадии обжига достигалась плотность керамики 96-97% от теоретического значения.

Вторая стадия спекания (технология ГИП) алюмоциркониевой керамики

На второй стадии спекания был применен метод горячего изостатического прессования. Технология ГИП позволяет активизировать процессы твердофазного спекания изделий сложной конфигурации, не допуская их деформации, при сравнительно невысокой температуре. Температурное равномерное сжатие рабочим газом изделий, обожженных на первой стадии, дополнительно усиливает контакты между кристаллами основных фаз и сформированными прослойками допирующих добавок, активируя диффузионное спекание тугоплавких соединений. При этих условиях спекания возможно проявление механизма «межзеренного проскальзывания» в уплотнении материала. Спекание образцов и изделий из алюмоциркониевой керамики на второй стадии осуществлялась с помощью прессы модели Avure [165].

В качестве рабочего газа был использован аргон, позволяющий сохранить кислородно-элементный баланс в структуре алюмоциркониевой керамики и тем самым обеспечить модификационную стабилизацию диоксида циркония.

Поскольку на вторую стадию спекания поступают уже обожжённые изделия без органики, то при установлении скорости нагрева важно было не допустить резкого градиентного прогрева объема изделия, тем самым исключить возникновения термических напряжений и зарождения микротрещин. Скорость нагрева и охлаждения была принята $2\pm 0,5^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$ в

течение всего цикла спекания, что обеспечило равномерный нагрев изделий с толщиной стенки 15 мм с сохранением их целостности.

Экспериментально было установлено, что для обеспечения максимального уплотнения алюмоциркониевой керамики принятого состава и получения изделий сложной формы без деформации и видимых микродефектов достаточно температура нагрева $1490\pm 50^\circ\text{C}$, давление рабочего газа – 100 ± 20 МПа, кратковременная изотермическая выдержка при $1490\pm 50^\circ\text{C}$ – 1 час.

Установленный режим для ГИП-технологии на второй стадии спекания обеспечил достижение максимально плотного, мелкозернистого состояния алюмоциркониевой керамики с высоким уровнем физико-механических характеристик (рис. 4.3, табл. 4.4).

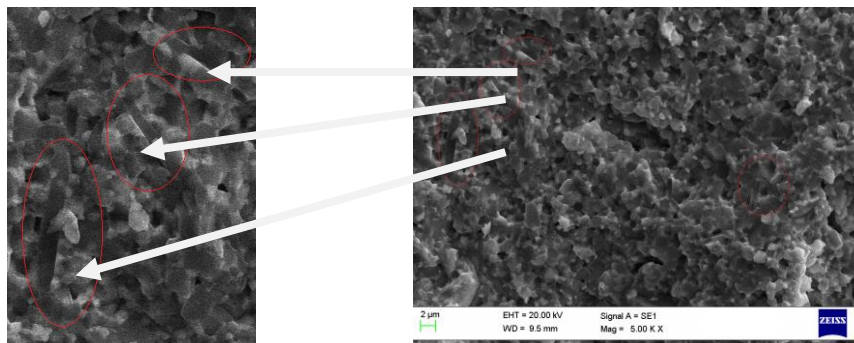


Рисунок 4.3 – Микроструктура в изломе алюмоциркониевой керамики, обожжённой при 1500°C на воздухе с последующим горячим изостатическим прессованием

Следует отметить, что фазовый состав алюмоциркониевой керамики после второй стадии спекания (технология ГИП) практически не изменился, величина кристаллов основных соединений Al_2O_3 , ZrO_2 сохраняется в тех же размерах ($d = 0,5-2,5$ мкм), пористость сведена до минимума (менее 1,0%), усадка и относительная плотность достигают максимальных значений 17,3 и более 99,3% соответственно, физико-механические свойства (прочность при изгибе, микротвердость, трещиностойкость) имеют высокие показатели.

Таблица 4.4 – Структура и свойства алюмоциркониевой керамики при двухстадийном спекании

Стадия спекания	Фазовый состав, %	Микро-структура		Свойства				
		d, мкм	Кол-во пор, %	Усадка, %	Относительная плотность, %	Прочность при изгибе, МПа	Микротвердость по Виккерсу, ГПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}
Первая стадия – обжиг на воздухе при 1500°C	Al ₂ O ₃ – 75; ZrO ₂ – 20; SrAl ₆ O ₁₉ – 5	1 – 2 0,5 – 1,0 3 x 1	3±0,5	16,0 ±0,3	96,5-97,5	700±50	16,0±1,0	4,2±0,4
Вторая стадия – технология ГИП при 1450°C	Al ₂ O ₃ – 75; ZrO ₂ – 20; SrAl ₆ O ₁₉ – 5	1 – 2,5 0,5 – 1,2 5 x 2	менее 1,0	17,0 ±0,3	не менее 99,0	1100±100	17±1,0	5,7±0,7

Огнеупорная оснастка высокотемпературных горячих прессов выполнены из углерода, что имеет отрицательное влияние на керамический материал как в местах соприкосновения с оснасткой пресса, так и по всему объему материала, подвергнутому горячему изостатическому прессованию. Керамический материал после проведения горячего изостатического прессования имеет серо-розовый цвет, а механические характеристики материала имеют более широкий разброс, так как углерод выступает в качестве дефекта в кристаллической решетке материала. Чтобы минимизировать контакт материала керамической композиции и углеродной оснастки горячего пресса нами были разработаны и использованы многоразовые «бомбы» - подставки из материала керамической композиции с особым геометрическим исполнением, обеспечивающим наименьшую деформацию изделия в процессе воздействия высоких температуры и давления. Разработанные подставки для керамических головок ТБС и их расположение на оснастке горячего пресса приведено на рис. 4.4, в случае обжига изделий других конфигурации используются подставки требуемой

конфигурации.



а) «бомза»



б) расположение «бомз» на оснастке

Рисунок 4.4 – Оснастка для спекания изделий из алюмоциркониевой керамики в горячем прессе

Использование подставок снижает количество замещения углеродом кислорода в месте контакта, что значительно снижает количество дефектов по включениям и разнотонностям материала, но не решает проблему общей загрязненностью углеродом, передавшейся из газовой среды. Для решения данной задачи в процессе спекания использована третья ступень нагрева - «осветляющий обжиг» на воздухе при температурах ниже (1400°C), чем температура спекания. Эта операция обеспечивает восстановление кислорода в кристаллической решетке керамического материала. После такого нагрева керамический материал возвращает свой изначальный цвет и стабилизируются механопрочностные характеристики.

Износостойкость алюмоциркониевой керамики с применением двухстадийного спекания была оценена по истиранию трущейся пары образцов – «палец-вкладыш» на специальной машине, обеспечивающей многократное число циклов движения «пальца во вкладыше». Частота движения «пальца» составляла 60 цикл/мин. при нагрузке 300 Н. Коэффициент износа керамики определялся по изменению массы образцов после одного миллиона циклов. Результаты испытаний показали высокую степень устойчивости керамики к истиранию при нагружении. Показатель истирания для ряда партий изготовления керамики составил $K_c - 0,3 \text{ мм}^3/\text{млн. циклов}$, что соответствовало изменению массы не более 0,0013 г.

Таким образом, достижение высокоплотного, близкого к теоретическому значению, состояния алюмоциркониевой керамики с мелкозернистой структурой на основе тугоплавких оксидов (без применения плавнеобразующих добавок) реализуется с использованием технологии двухстадийного спекания при умеренных температурах, включающего обжиг на воздухе при 1500°C (первая стадия) и кратковременное горячее изостатическое прессование при 1450°C (вторая стадия). Высокая плотность и мелкозернистая структура, армированная гексаалюминатом стронция, обеспечивает алюмоциркониевой керамики основного состава высокий уровень физико-механических свойств композита для использования в специальной технике и медицине.

4.3. Технологическая схема, режимы и контролируемые параметры получения высокоплотной, износостойкой алюмоциркониевой керамики

Проведенные работы по разработке состава и технологических режимов позволили разработать следующую технологическую схему (табл. 4.5) получения алюмоциркониевой керамики с физико-механическими свойствами, обеспечивающими высокие показатели плотности, прочности, трещиностойкости и износостойкости, более подробно технологическая схема приведена в Приложении 2. Такая керамика является высококачественным конструкционным материалом. С учетом высокой биоинертности данного материала он может успешно применяться в области ортопедии.

Представленная технологическая схема (табл. 4.5) - последовательность операций и режимы обеспечивают получение алюмоциркониевой керамики с высокими физико-механическими характеристиками.

Таблица 4.5 – Технологическая схема получения алюмоциркониевой керамики

Стадия № 1 – Приготовление прекурсора		
Операция 1.1 Приготовление суспензии оксидов циркония и стронция	→ Операция 1.2 Приготовление суспензии с органическими связками	→ Операция 1.3 Обезвоживание методом распылительной сушки
	Операция 1.5. Контроль	← Операция 1.4. Обжиг
Стадия № 2 – Приготовление шихты алюмоциркониевой керамики		
Операция 2.1 Приготовление суспензии оксидов алюминия и циркония	→ Операция 2.2 Приготовление суспензии прекурсора	→ Операция 2.3 Приготовление суспензии оксида хрома
Операция 2.6 Приготовление пресс-порошка методом распылительной сушки	← Операция 2.5 Приготовление суспензии (шихты) с органическими добавками	← Операция 2.4 Приготовление и помол суспензии (шихты) с допирующими добавками
↓ Операция 2.7 Анализ пресс-порошка	→ Операция 2.8 Анализ потерь при прокаливании	→ Операция 2.9 Анализ грануло-метрического состава
Стадия № 3 – Формообразование образцов (простых изделий)		
Операция 3.1 Увлажнение пресс-порошка перед прессованием	→ Операция 3.2 Прессование осевое двустороннее или изостатическое	
Стадия № 4 – Спекание образцов (простых изделий)		
Операция 4.1. Обжиг первая стадия	→ Операция 4.2. Спекание ГИП	→ Операция 4.3. Осветляющий обжиг
Стадия № 5 – Подготовка и испытания образцов алюмоциркониевой керамики		
Операция 5.1. Шлифование образца для испытаний в размер 3*4*45 мм	→ Операция 5.2 Контроль химического и фазового составов	→ Операция 5.3 Анализ физико-механических характеристик

4.4. Воспроизводимость выбранного состава и свойств алюмоциркониевой керамики

Для подтверждения рациональности выбранных исходных компонентов, состава и технологических режимов получения алюмоциркониевой керамики проведена оценка воспроизводимости свойств на нескольких партиях разработанного состава алюмоциркониевой керамики по установленным режимам.

Результаты воспроизводимости разработанного материала приведены в табл. 4.6 и 4.7 для нескольких последовательно полученных партий.

Таблица 4.6 – Фазовый, химический составы разных партий изготовления алюмоциркониевой керамики

№ партии	Химический состав		Содержание моноклинной фазы ZrO ₂ , %
	Компонент	Содержание, мас. %	
1	ZrO ₂	25,51	26,0
	Y ₂ O ₃	0,57	
	Cr ₂ O ₃	0,27	
	SrO	0,79	
	TiO ₂	не обнаружено	
	MgO	0,06	
	SiO ₂	0,01	
	Fe ₂ O ₃	не обнаружено	
	Na ₂ O	0,01	
	Al ₂ O ₃	72,78	
	2	ZrO ₂	
Y ₂ O ₃		0,55	
Cr ₂ O ₃		0,29	
SrO		0,77	
TiO ₂		не обнаружено	
MgO		0,07	
SiO ₂		0,01	
Fe ₂ O ₃		не обнаружено	
Na ₂ O		не обнаружено	
Al ₂ O ₃		73,68	
3		ZrO ₂	24,23
	Y ₂ O ₃	0,56	
	Cr ₂ O ₃	0,27	
	SrO	0,76	
	TiO ₂	не обнаружено	
	MgO	0,06	
	SiO ₂	0,01	
	Fe ₂ O ₃	не обнаружено	
	Na ₂ O	не обнаружено	
	Al ₂ O ₃	74,02	
	4	ZrO ₂	25,1
Y ₂ O ₃		0,58	
Cr ₂ O ₃		0,32	
SrO		0,79	
TiO ₂		не обнаружено	
MgO		0,07	
SiO ₂		0,02	
Fe ₂ O ₃		не обнаружено	
Na ₂ O		0,01	
Al ₂ O ₃		72,86	

Продолжение таблица 4.6

5	ZrO ₂	25,22	24,4
	Y ₂ O ₃	0,58	
	Cr ₂ O ₃	0,32	
	SrO	0,77	
	TiO ₂	не обнаружено	
	MgO	0,06	
	SiO ₂	0,015	
	Fe ₂ O ₃	не обнаружено	
	Na ₂ O	не обнаружено	
	Al ₂ O ₃	72,87	

Таблица 4.7 – Физико-механические характеристики образцов разных партий изготовления алюмоциркониевой керамики

№ партии	Кажущаяся плотность г/см ³	Относительная плотность, %	Прочность на при статическом изгибе, МПа	Трещиностойкость, МПа*м ^{1/2}	Микротвердость, ГПа	Износ, мм ³ /млн. Циклов
1	4,37	99,32	1193±80	6,46	17,0	0,3
2	4,36	99,09	1205±80	6,83	17,0	-
3	4,37	99,32	1035±80	7,12	17,0	0,3
4	4,36	99,09	1264±80	7,64	17,3	-
5	4,36	99,09	1201±80	6,97	17,4	-

Микроструктура алюмоциркониевой керамики с указанием наличия плателетной структуры приведена на рис. 4.5

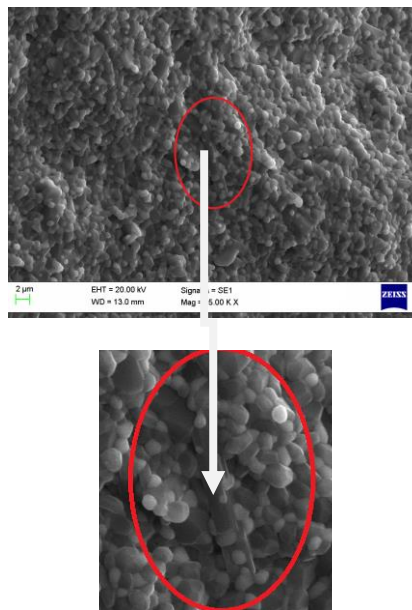


Рисунок 4.5 – Микроструктура и кристаллы плателета SrAl₁₂O₁₉ алюмоциркониевой керамики

Результаты РФА двух партий алюмоциркониевой керамики приведены на рис. 4.6 и 4.7. Как следует из результатов анализа (табл. 4.6, 4.7, рис. 4.6, 4.7) разработанный состав и технология получения алюмоциркониевой керамики обеспечивают материалу постоянство физико-механических свойств, фазового и химического состава, состоящего из оксидов алюминия и циркония (в моноклинной и тетрагональной модификации) и соединения гексаалюмината стронция.

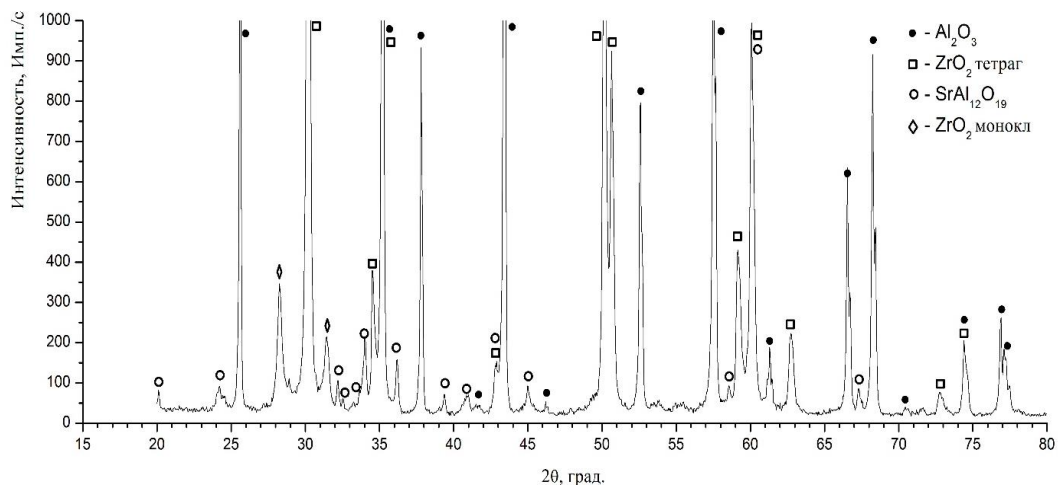


Рисунок 4.6 – Рентгенограмма алюмоциркониевой керамики партии 1

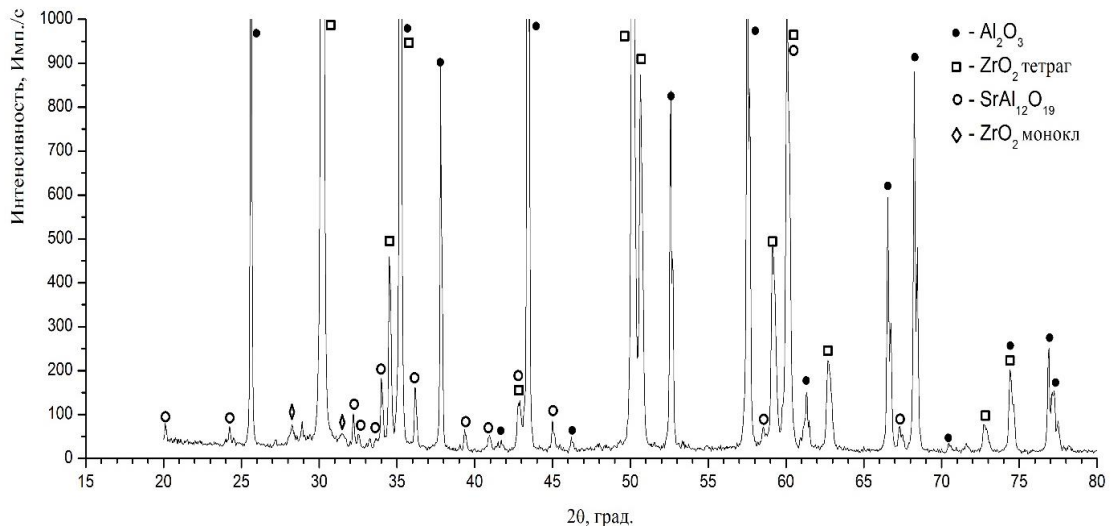


Рисунок 4.7 – Рентгенограмма алюмоциркониевой керамики партии 2

4.5. Реализация результатов исследований в полупромышленном производстве по изготовлению изделий из алюмоциркониевой керамики для медицины [165]

4.5.1. Описание технологической схемы полупромышленного производства алюмоциркониевой керамики

Производство разработанного состава керамического материала (табл. 4.8) освоено в полупромышленном масштабе на базе предприятия АО «НЭВЗ-Керамикс», г. Новосибирск (Акты о внедрении - Приложение А). На рис. 4.8 показана технологическая схема изготовления ортопедических изделий.

Таблица 4.8 – Компонентный состав алюмоциркониевой керамики

Исходный компонент	Al ₂ O ₃ СТ 3000 SG	3YZrO ₂ PSZ-5.5Y	Cr ₂ O ₃ Green “F3”	SrZrO ₃
Количество мас. %	73,0	25,0	0,3	1,7 в пересчете на 0,8% SrO

Максимальная производительность представленной технологической линии 100 кг/смену по выходу годного продукта.

В данной главе приведены основные технологические операции получения алюмоциркониевой керамики и ортопедических изделий с описанием установленных режимов и оборудования.



Рисунок 4.8 – Технологическая схема изготовления ортопедических изделий

Синтез прекурсора SrZrO_3

Предварительно проводится подготовка водной суспензии исходных компонентов для достижения гомогенности получаемой добавки по составу (табл. 4.9.)

Таблица 4.9 – Состав суспензии шихты SrZrO_3

Наименование компонента	Количество, мас.%
ZrO_2 марки CZE M1	45,45
SrCO_3 марки «В»	54,55
Вода деионизованная с проводимостью не больше 5 мксм	30% от количества сухих компонентов
Диспергатор Dolapix CE 64	0,6% от количества сухих компонентов

Подготовленная суспензия механоактивируется в бисерной мельнице MiniFer/MiniCer NETZSCH Германия (Приложение Б) при следующих режимах: мелющие тела диаметром 0,75 мм из диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия; загрузка помольной камеры мелющими телами объемом 65% от объема помольной камеры; вращение атритора размольной камеры со скоростью 1200 об/мин.; время обработки 10 мин.

Полученная суспензия шихты компонентов обезвоживается на распылительном сушиле MOBILE MINOR GEA Niro (Приложение Б) по режиму: температура на входе 260°C; температура на выходе 110°C; подача суспензии под давлением 0,5-0,7 бар (при ограничителе редуктором на входе 3-5 бар); скорость подачи суспензии 40-60 об/мин; противоток горячего воздуха со скоростью 1900-2000 об/мин.

После обезвоживания порошкообразную шихту синтезируют в корундовых капсулах в воздушной атмосфере высокотемпературной электрической печи Termconcept НТК 40/17 Германия (Приложение 2) по режиму, приведенному в табл. 4.10.

Таблица 4.10 – Температурный режим синтеза прекурсора SrZrO₃

Температура, °С	Скорость изменения температуры, °С/мин.	Выдержка, час
Нагрев – 20-1250	5	-
Выдержка – 1250	-	6 часов
Охлаждение – 1250-20	5	-

Синтезированный прекурсор подвергается РФА анализу (норма 100% содержание SrZrO₃). При соответствии норме прекурсор SrZrO₃ используется при приготовлении шихты алюмоциркониевой керамики.

Описание технологических операций

Вначале проводится подготовка водных суспензий исходных компонентов для достижения гомогенности получаемой шихты. В табл. 4.2 приведены соотношения вода-компонент суспензий исходных материалов.

Все приготовленные суспензии смешиваются в бисерной мельнице LMK4 NETZSCH (Приложение Б) в следующей последовательности. Суспензия глинозема смешивается с суспензией диоксид циркония марки $3YzrO_2$ или PSZ-5.5Y в течение 30 мин. При скорости оборотов смесителя мельницы 600 об/мин. Выполняется контроль pH (норма 8,6-9,0) и осуществляется помол по режиму в табл. 4.11. в течение 5 минут. Затем вводится суспензия прекурсора $SrZrO_3$ без остановки помола на бисерной мельнице. Продолжается помол в течение 30 мин. Контроль pH (норма 9,0-9,4). Вводится суспензия оксида хрома без остановки помола на бисерной мельнице. Помол продолжается в течение 30 мин. Контроль pH (норма 9,0-9,4). Помол ведется до набора затраченной энергии 0,8кВт/1кг сухой смеси. Контроль pH суспензии (норма 9,0-9,5).

Таблица 4.11 – Режим помола суспензии шихты

Параметры помола	Показатели
Размер мелящих тел	0,6-0,8 мм
Заполнение помольной камеры мелящими телами	65%
Температура суспензии в процессе помола	не более 45°C
Скорость привода мельницы	1800±10 об/мин

Гранулометрический состав суспензии должен соответствовать требованиям табл. 4.12.

Таблица 4.12 – Нормативное распределение частиц суспензии после помола

D10, мкм	D50, мкм	D90, мкм
0,1±0,02	0,2±0,02	0,4±0,02

После помола суспензия шихты сливается в смеситель лопастной и вводятся следующие органические связующие при постоянном перемешивании (скорость 100-120 об/мин) – 2 мас.% ПВС 16/1 (в виде 10% водного раствора) и 1 мас.% ПЭГ2000 (в виде 30% водного раствора).

Процентное соотношение связки дано из расчета по сухому веществу в суспензии. При введении связки уровень pH снижается на 0,2-0,3 единицы. Корректировку pH суспензии перед распылением (норма pH 9,0-9,3), осуществляют водным раствором 10 об.% аммиака.

Пресс-порошок из полученной суспензии получают на распылительном сушиле MOBILE MINOR GEA Niro (Приложение Б) по режиму: температура на входе 260°C; температура на выходе 110°C; подача суспензии под давлением (0,5-0,7) бар (при ограничителе редуктором на входе 5 бар); скорость подачи суспензии (40-60) об/мин; противоток горячего воздуха со скоростью (1900-2000) об/мин.

Проводится отбор пробы от каждой партии полученного пресс-порошка методом случайной выборки для изготовления образцов и их испытания.

Перед изготовлением образцов пресс-порошок подвергается увлажнению до содержания влаги $1,75 \pm 0,25\%$ в течение 72 ± 2 часа. Образцы изготавливают из увлажненного пресс-порошка методом осевого двустороннего прессования при давлении $150 \pm 1,0$ МПа, выдержка 4-6 сек. Двухстадийное спекание образцов осуществляется на первой стадии при температуре 1500°C на воздухе и выдержке 8 часов по ранее установленному режиму и на второй стадии горячее изостатическое прессование при температуре 1450°C и давлении 100 МПа в течение 1 часа.

Обожжённые образцы в виде балочек прямоугольного сечения (рис. 4.9) подвергаются шлифованию и полированию до чистоты поверхности в соответствии с требованиями: EN 843-1 (ISO 14704:2016) при испытаниях прочности на изгиб; ГОСТ 473.6-81 при испытаниях прочности на сжатия; EN 843-2 при испытаниях модуля Юнга; EN 623-2 при испытаниях плотности и пористости; ИСО 23146 при испытаниях на трещиностойкость; EN 843-4 при испытаниях поверхностной твердости методом Виккерса.

Шероховатость образцов не более 0,1 мкм, измеренная контактным способом при базовой длине 0,08 мкм.

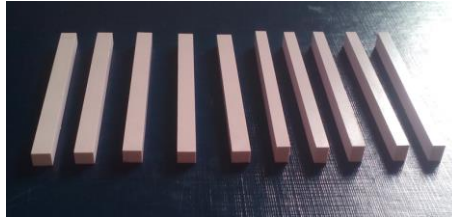


Рисунок 4.9 – Образцы в виде балочек для испытаний физико-механических свойств алюмоциркониевой керамики

Перечень видов испытания и регламентируемые показатели свойств образцов приведены в табл. 4.13.

Таблица 4.13 – Контролируемые физико-химические и физико-механические свойства алюмоциркониевой керамики

Свойства	Требования по ГОСТ Р ИСО 6474-2																										
Содержание моноклинной фазы диоксида циркония, %	не менее 15																										
Химический состав	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Компонент</th> <th>Содержание, %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>ZrO₂</td> <td>24,0-26,0</td> </tr> <tr> <td>Y₂O₃</td> <td>0,55-0,61</td> </tr> <tr> <td>Cr₂O₃</td> <td>0,2-0,33</td> </tr> <tr> <td>SrO</td> <td>0,6-1,2</td> </tr> <tr> <td>TiO₂</td> <td><0,02</td> </tr> <tr> <td>MgO</td> <td><0,10</td> </tr> <tr> <td>CaO</td> <td><0,02</td> </tr> <tr> <td>SiO₂</td> <td><0,03</td> </tr> <tr> <td>Fe₂O₃</td> <td><0,05</td> </tr> <tr> <td>Na₂O</td> <td><0,04</td> </tr> <tr> <td>K₂O</td> <td><0,02</td> </tr> <tr> <td>Al₂O₃</td> <td>по факту</td> </tr> </tbody> </table>	Компонент	Содержание, %	ZrO ₂	24,0-26,0	Y ₂ O ₃	0,55-0,61	Cr ₂ O ₃	0,2-0,33	SrO	0,6-1,2	TiO ₂	<0,02	MgO	<0,10	CaO	<0,02	SiO ₂	<0,03	Fe ₂ O ₃	<0,05	Na ₂ O	<0,04	K ₂ O	<0,02	Al ₂ O ₃	по факту
Компонент	Содержание, %																										
ZrO ₂	24,0-26,0																										
Y ₂ O ₃	0,55-0,61																										
Cr ₂ O ₃	0,2-0,33																										
SrO	0,6-1,2																										
TiO ₂	<0,02																										
MgO	<0,10																										
CaO	<0,02																										
SiO ₂	<0,03																										
Fe ₂ O ₃	<0,05																										
Na ₂ O	<0,04																										
K ₂ O	<0,02																										
Al ₂ O ₃	по факту																										
Кажущаяся плотность, г/см ³	не менее 4,36																										
Прочность при статическом изгибе, МПа	не менее 1000																										
Трещиностойкость, МПа*м ^{1/2}	не менее 6																										
Микротвердость, ГПа	не менее 16																										

i. Калькуляция себестоимости получения алюмоциркониевой керамики и сравнение с рыночными данными зарубежных аналогов

Калькуляция себестоимости произведена для выпуска керамики на базе АО «НЭВЗ-Керамикс» при выпуске 1000 кг в месяц и суммируется из следующих статей затрат.

1. Прямые затраты на производство керамики: приобретение основных исходных материалов; приобретение вспомогательных материалов; оплата технологической энергетики; оплата труда основным сотрудникам, непосредственно задействованным в производстве материала.

2. Общепроизводственные затраты (цеховые): амортизация оборудования; оплата цеховой энергетики; оплата труда сотрудникам цеха, не задействованным непосредственно в производстве материала.

3. Общехозяйственные затраты: оплата водоснабжения, водоотведения, отопления и пр.; оплата труда административного персонала; оплата услуг аренды и прочее.

Согласно данным планово-экономического отдела АО «НЭВЗ-Керамикс» установлено, что прямые затраты на 1000 кг составляет 175000 руб. По статьям затрат 2 и 3 на предприятии утвержден процент 150% относительно статьи 1.

Расчет затрат на приобретение основных материалов для выпуска 1000 кг продукции в месяц с учетом процента технологических потерь 12% представлен в табл. 4.14.

Исходя из расчетных данных табл. 4.14 полная себестоимость производства 1 кг композитного материала, в виде готового к изготовлению изделия пресс-порошка, без дополнительной обработки, составляет порядка 3887 руб.

Таблица 4.14 – Калькуляция затрат на производство 1000 кг керамического материала.

Общее количество к запуску 100 кг с учетом потерь	Наименование основного компонента	Содержание основного компонента, %	Количество необходимого компонента, кг	Стоимость 1 кг основного компонента, руб.	Затраты на приобретение основных компонентов, руб.
113,6	Al ₂ O ₃ CT 3000 SG	73,0	82,94	696,85	57796,7
	3YzrO ₂ PSZ-5.5Y	25,0	28,40	2670,75	75849,3
	Cr ₂ O ₃ Green "F3"	0,30	0,340	248,00	84,32
	SrCO ₃ «B»	0,94	1,072	1925,22	2063,8
	ZrO ₂ CZE M1	0,79	0,893	2790,00	2192,9
Итого материалов на производство 100 кг:					137987,02
Итого материалов на производство 1000 кг:					1379870,2
Итого всех прямых затрат на производство 1000 кг:					1554870,2
Итого на 1000 кг продукции общие затраты:					3887175,5

Для сравнения стоимости керамики были выбраны коммерческие продукты Zrex (производитель Tosoh, Япония) с аналогичными физико-механическими характеристиками и ZTA-20Z (производитель Guangdong Keyuan New Material Co., Ltd Китай). Сравнение характеристик и стоимости представлено в табл. 4.15. Как следует из табл. 4.15 разработанная алюмоциркониевая керамика (патент № 027824 ЕАПО) по физико-механическим свойствам и стоимости изготовления не уступает уровню зарубежных аналогов. Керамический материал и способ его получения изложены в Приложении В.

Таблица 4.15 – Свойства и стоимость алюмоциркониевой керамики разных производителей

Характеристика	Показатель		
	Разработанная алюмоциркониевая керамика	Zрех	ZTA-20Z
Производитель	АО «НЭВЗ-Керамикс» (Россия)	Tosoh (Япония)	Guangdong Keyuan New Material (Китай)
Основное вещество композиции	- 25 мас.% $3YzrO_2$ - 73 мас.% Al_2O_3 - 2 мас.% допирующие добавки	- 99,5 ZrO_2 ; - 0,5 мас.% Al_2O_3	- 20 мас.% $3YzrO_2$ - 80 мас.% Al_2O_3
Плотность, г/см ³	4,40	6,08	4,30
Прочность на статический изгиб, МПа	1200	1100	850
Трещиностойкость, МПа*м ^{1/2}	6,0	5,0	-
Микротвердость, ГПа	17,2	12,76	19,4
Стоимость, 1 кг/руб.	3887	6500	4200

4.5.3. Практическая реализация разработанной алюмоциркониевой керамики для изготовления ортопедических изделий

Жестким требованиям предъявляемых к ортопедическим изделиям может удовлетворить алюмоциркониевая керамика. Так, шероховатость Ra для данной керамики при производстве головок эндопротеза тазобедренного сустава допускается не более 0,02 мкм при базовой длине 0,08 мм. Срок службы эндопротеза тазобедренного сустава с керамической головкой должен быть не менее 20 лет. В то же время срок службы тазобедренного сустава с кобальт-хром-молибденовой головкой составляет не более 10-12 лет. К тому же в директивах европейского медицинского агентства имеются сведения, о токсичности кобальт-хром-молибденового сплава приводящего к поражению ЦНС и рекомендации по его ограничению. Керамические изделия эндопротеза тазобедренного сустава из алюмоциркониевой керамики не только более надежными, но и в перспективе единственно безопасными.

Разработанная алюмоциркониевая керамика за счет своих высоких механопрочностных свойств и высокой устойчивости к износу может быть

использована в любой области, но в виду высокой стоимости материала его применение несколько ограничено и может использоваться в социально важной области – медицина (эндопротезирования крупных и мелких суставов).

В настоящее время разработанный керамический материал изготавливают в производстве АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» для получения изделий эндопротеза тазобедренного сустава, коленного сустава, так же ведутся работы по изготовлению комплекта имплантатов межпозвонкового диска.

Важными свойствами керамического материала обеспечившим успешное применение в медицинской практике, а именно в эндопротезировании является низкая шероховатость поверхности, обусловленная высокой плотностью и мелкозернистой структурой материала, а также высокие трибологические свойства в среде человеческого организма. Это связано с высокой смачиваемостью поверхности, благодаря хемосорбируемому слою гидроксильных групп, который позволяет связывать молекулы и белки. Эта смазывающая поверхность в сочетании с высокой твердостью обеспечивает устойчивость компонентов к царапинам и приводит к низкому износу.

4.5.4. Технологическая линия по получению ортопедических керамических изделий

Технологическая линия представляет собой высокотехнологичный процесс, состоящий из технологических операций с указанием вида оборудования и контроля на каждой операции (Приложение Б). Выше были изложены технологические операции по получению пресс-порошка шихты.

Следующие операции – формообразование, спекание, механическая обработка изделия, многоступенчатый контроль, финишная идентификация, предстерилизационная очистка, стерилизационная упаковка и радиационная стерилизация.

Формообразование ортопедических изделий из керамического пресс-порошка

Ортопедические изделия имеют сложную геометрическую форму (рис. 4.10) – усеченная сфера с внутренним конусным отверстием, заканчивающимся скругленным тором (Патент № 183872 «Эндопротез тазобедренного сустава»). В связи с этим формообразование проводится в две стадии: уплотнением - методом прессования заготовки и механической обработкой сырой заготовки заданных размеров и конфигурации с учетом усадочных явлений при последующем обжиге.

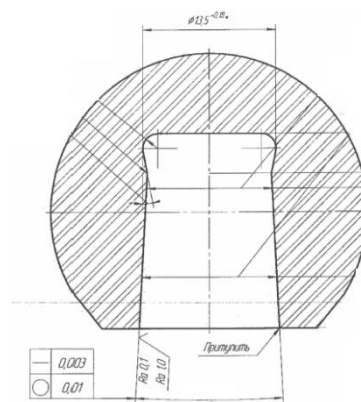


Рисунок 4.10 – Форма конусного отверстия керамической головки тазобедренного сустава (ТБС) [180]

Перед прессованием пресс-порошок подвергается увлажнению деионизованной водой до влажности 1,5-2,0% в течение 48-72 часов методом распыления воды в специальной герметичной емкости с последующим периодическим перемешиванием порошка на валковых мельницах.

Прессование производится на изостатическом прессе при максимальном давлении 150 МПа и выдержке 60 сек. Плотность сырой заготовки «green body» достигалась в пределах 2,55-2,70 г/см³. Прессование заготовки проводится с применением полиуретановых матриц на изостатическом прессе «Freu» Германия (Приложение Б).

Спекание изделий

Спекание изделий осуществлялось в две стадии.

Первая стадия – обжиг до плотности 95-96% материала выполнялся в

газовых или электрических печах.

Вторая стадия – горячее изостатическое прессование выполнялось с помощью горячего газостатического прессы марки Avure (изготовитель Швеция. Приложение Б) в режиме - температура 1450°C, давление 100 МПа, выдержка 1 час, скорость нагрева и охлаждения 2°C/мин.

Спекание ортопедических изделий проводится на специально разработанной оснастке-подставке для керамических головок ТБС из алюмоциркониевого композита.

Механическая обработка и финишная доводка размеров изделий

Данные операции являются завершающими по изготовлению изделий с требуемыми размерами и трибологическими характеристиками.

Механическая обработка заключается в постадийном шлифовании поверхности керамического изделия, входящей в пару трения до чистоты Ra не менее 0,04 мкм для дальнейшей финишной обработки методом полирования на алмазных пастах.

Поверхности керамического изделия после токарной обработки и спекания имеет низкую чистоту поверхности Ra порядка (2-3) мкм на базовой длине 0,8 мм. Для достижения заданной чистоты обработки поверхности, обеспечивающей образования хемосорбируемого слоя гидроксильных групп – наилучших характеристик износостойкости требуется проведение нескольких стадий шлифования разными абразивными материалами со скоростью обработки не менее 35000 об/мин для каждой стадии.

Разработанная на предприятии АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» технология шлифования выполняется на многофункциональном шлифовальном центре НААС (Приложение Б) на скоростях 40000 об/мин тремя различными по размеру кристалла алмаза инструментами на бакелитовой связке.

После шлифовки изделия подвергаются полировке на войлочных кругах с применением нескольких типов алмазных паст поочередно до достижения требуемой чистоты поверхности Ra не менее 0,02 мкм. В данном случае войлок выбран в качестве оснастки для полирования в виду его

податливости и некоторой «мягкости», которая позволяет принимать форму изделия и не ухудшить сферичность изделия (не более 10 мкм) полученную после шлифования.

Многоступенчатый контроль качества изделий

Для обеспечения длительного срока службы эндопротез должен соответствовать заданным техническим требованиям по форме и размерам. Для выполнения технических требований по размерам (уровень 10 мкм) в технологическую линейку изготовления изделий встроена координатно-измерительная машина с точностью измерения 0,1 мкм фирмы Zeiss (Приложение Б), которая обеспечивает контроль таких параметров как диаметр рабочей поверхности, высота, некруглость и непрямолинейность, длина, угол конусного соединения.

Контроль чистоты обработки поверхности выполняется на контактом профилометре по разработанной методике, охватывающей всю рабочую сферическую поверхность изделия.

Контроль прочности изделия осуществляется путем подачи водной нагрузки внутрь изделия на специально разработанном устройстве гидравлического удара (Приложение Б).

Изделия проходят 100% контроль на наличие поверхностных дефектов методом капиллярного контроля с применением ультрафиолетовых жидкостей с проникающей способностью от 1 мкм.

Бездефектные изделия промываются в щелочных растворах и деионизованной воде, упаковываются в специальную финишную упаковку и подвергаются радиационной стерилизации при дозе облучения порядка 15 кГр, данная доза облучения подбиралась экспериментальным путем по двум критериям: достаточность дозы облучения до полного уничтожения микроорганизмов с контролем методом подконтрольной бионагрузки по ГОСТ Р ИСО 11137; минимальность дозы для снижения эффекта радиоактивной нагрузки диоксида циркония в керамическом материале, которая ограничивается стандартом ГОСТ Р ИСО 6474-2.

4.5.5. Алюмоциркониевые ортопедические изделия и их применение в медицинской практике (Приложение Д)

С применением основного состава и базовой технологии получения алюмоциркониевой керамики были реализованы следующие ортопедические изделия [181]:

Керамическая пара сопряжения тазобедренного сустава

Такие пары изготавливаются по ТУ 32.50.22-004-30742093 и представлены на рис. 4.11. Керамические пары сопряжения прошли все доклинические, клинические испытания, регистрацию в качестве медицинского изделия на территории РФ (Приложение Г) и успешно применяются в различных клиниках РФ при имплантировании тазобедренного сустава с титановыми компонентами различных производителей. На данный момент выполнено более 5000 операций с применением компонентов керамической пары сопряжения тазобедренного сустава производства АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС».



Рисунок 4.11 – Керамическая пара сопряжения тазобедренного сустава

Эндопротез коленного сустава с суставными поверхностями,

выполненными на основе биостабильной алюмоциркониевой керамики

Данный эндопротез изготавливается по ТУ 32.50.22-192-30742093 и представлен на рис. 4.12.



Рисунок 4.12 – Эндопротез коленного сустава с керамическими вставками

Представленный эндопротез имеет вставки, входящие в поверхность трения сустав. Данный вид эндопротеза прошел успешные доклинические испытания с подконтрольной нагрузкой в различных лабораториях, в том числе проведены ускоренные испытания срока службы 10 лет в условиях эксплуатации в немецкой лаборатории EndoLab. Керамические вставки выдержали 5 млн. циклов трения по ГОСТ Р ИСО 14243-2 (рис. 4.13).

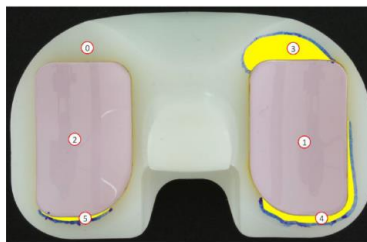


Рисунок 4.13 – Керамические вставки эндопротеза коленного сустава после 5 млн. циклов (10 лет эксплуатации)

Перспективное применение

Проведены работы по получению опытных образцов керамического коленного сустава сложной конфигурации, в рамках дальнейшего освоения разработанного керамического материала и технологии его получение (рис. 4.14).



Рисунок 4.14 – Керамический феморальный компонент эндопротеза коленного сустава сложной конфигурации (опытный)

В настоящее время эндопротез коленного сустава проходит стадию анализа в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Всероссийский научно-исследовательский и испытательный институт медицинской техники Росздравнадзора», с последующей подачей на регистрацию в качестве медицинского изделия. Разработанный сустав не имеет аналогов в мировой практике.

4.6. Выводы по четвертой главе

1. Разработанный основной состав и технология получения алюмоциркониевой керамики системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при соотношении основных оксидов алюминия и стронция, как 3:1, включающие в состав шихты: Al_2O_3 – 73,0; ZrO_2 – 25,0; SrZrO_3 – 1,7; Cr_2O_3 – 0,3 мас.%, обеспечивают высокий уровень физико-механических свойств материалу: кажущаяся плотность – не менее $4,36 \text{ г/см}^3$ (относительная плотность более 99,5%); прочность при статическом изгибе не менее 1000 МПа; трещиностойкость не менее $5,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^2$; микротвердость не менее 15,5 ГПа.

2. Разработанный базовый технологический процесс получения износостойкой алюмоциркониевой керамики, включающий основные стадии технологии: приготовление водных суспензий шихты, введение органической связки, приготовление пресс-порошка, формообразование образцов (изделий) и двустадийный обжиг, обеспечивает высокую воспроизводимость структурно-фазового, химического составов и физико-механических свойств алюмоциркониевой керамики разработанного состава.

3. Выполненные в работе исследования обеспечили успешную реализацию базовой технологии полупромышленного производства (на предприятии АО «НЭВЗ-Керамикс», г. Новосибирск) износостойких изделий сложной конфигурации для ортопедии (ТУ 32.50.22-004-30742093) из алюмоциркониевой керамики с повышенным уровнем физико-механических свойств позволила применять изделия в медицинской практике (выполнено более 5000 операций в разных клиниках РФ).

4. Стабильность технологии производственного процесса и высокое качество продукции обеспечивается разработанными режимами технологических операций. (Приложение 2).

5. Рациональность установленных режимов производственного технологического процесса получения алюмоциркониевой керамики по себестоимости не превышает стоимости зарубежных коммерческих материалов (Tosoh, Япония; New Material, Китай). Себестоимость изготовления разработанной керамики (предприятие АО «НЭВЗ-Керамикс») составила на 1 кг. продукции - 3887 руб. при выпуске 1000 изделий в месяц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны состав и технологические режимы получения алюмоциркониевой керамики системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при соотношении основных оксидов алюминия и стронция, как 3:1, включающие в состав шихты: Al_2O_3 – 73,0; ZrO_2 – 25,0; SrZrO_3 – 1,7; Cr_2O_3 – 0,3 мас.%, обеспечивающие высокий уровень физико-механических свойств материалу: кажущаяся плотность – не менее $4,36 \text{ г/см}^3$ (относительная плотность более 99,5%); прочность при статическом изгибе не менее 1000 МПа; трещиностойкость не менее $5,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^2$; микротвердость не менее 15,5 ГПа. Разработанные режимы и состав обеспечили успешную реализацию базовой технологии полупромышленного производства (на предприятии АО «НЭВЗ-Керамикс», г. Новосибирск) износостойких изделий сложной конфигурации для ортопедии (ТУ 32.50.22-004-30742093).

Дальнейшие исследования могут вестись в направлении расширения области применения разработанного керамического материала и составлении новых представлений о получении износостойкой керамики системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ с добавками, обеспечивающими формирование керамической связки на зернах корунда различного габитуса.

Основные результаты диссертационной работы

Основные результаты диссертационной работы изложены в выводах:

1. Максимальная плотность и прочность алюмоциркониевой керамики при использовании субмикронных ($d \leq 1,0$ мкм) порошков корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и частично стабилизированного диоксида циркония ($\text{ZrO}_2\text{-}5,5\text{Y}_2\text{O}_3$) достигается синтезом керамической связки на основе гексаалюмината стронция $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, образованием твердых растворов с оксидом хрома (Cr_2O_3) и дополнительным горячим изостатическим прессованием обожжённого при температуре 1500°C керамического материала.

2. Кристаллический каркас алюмоциркониевой керамики с субмикронным (менее 2 мкм) размером кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ формируется за счет керамической связки, образующейся при взаимодействии прекурсора (цирконата стронция - SrZrO_3) с кристаллами корунда с образованием на их поверхности гексаалюмината стронция.

3. Субмикронный размер кристаллов корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и тетрагонального диоксида циркония ($\text{ZrO}_2\text{-}5,5\text{Y}_2\text{O}_3$) обеспечивается обжигом керамики на воздухе при 1500°C с последующим кратковременным (1 час) изостатическим горячим прессованием при давлении 100 МПа и температуре 1450°C .

4. Высокая прочность (1100 ± 100 МПа) и относительная плотность 0,995 достигается при использовании в качестве основных исходных компонентов (глинозем, диоксид циркония) с повышенными показателями качества по чистоте, дисперсности, стабильности фаз. Этим требованиям соответствует мелкозернистый (2-10 мкм), высокочистый (примеси не более 0,5 мас.%), с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ более 99% глинозем марки Almatis CT 3000 GS (Германия) и диоксид циркония, частично стабилизированный 5,5 мас.% оксидом иттрия, марки PSZ-5,5Y (США) с наличием примесей не более 1,0 мас.% и размером частиц 0,1-10,0 мкм. Высокое качество основных компонентов в исходном состоянии являются основой для

разработки высокоплотной, высокопрочной, износостойкой алюмоциркониевой керамики.

5. Субмикронные размеры от 0,1 до 1,0 мкм частиц исходных порошков глинозема и диоксида циркония достигаются измельчением в бисерной мельнице при заданной энергии 0,6-0,8 кВт/кг. Механическая активация порошков основных компонентов интенсифицирует процессы твердофазного спекания и повышает кажущуюся плотность образцов из Al_2O_3 от 3,50 до 3,78 г/см³ и от 5,40 до 5,89 г/см³ для образцов из ZrO_2 .

6. Спекание керамики на основе оксидов алюминия, циркония с высокой дисперсностью и их смесей до температуры 1650°C протекает в три стадии, при этом скорости уплотнения с повышением температуры меняются. На первой стадии до 900°C ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и 1100°C ($t\text{-ZrO}_2$) происходят два противоположных процесса: увеличение размера образцов за счет положительных ТКЛР оксидов и слабовыраженного уплотнения. На второй стадии интенсивное спекание образцов имеет линейный характер для диоксида циркония это соответствует интервалу температур 1100-1200°C, а для оксида алюминия 1340-1460°C. На завершающей стадии скорости спекания образцов резко замедляются. Для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ этот процесс протекает от 1460 до 1650°C, а для $t\text{-ZrO}_2$ процессы спекания имеют продолжение после 1650°C. Различия в интервалах температур активного спекания обусловлены особенностями структурно-фазового состояния исследуемых порошкообразных оксидов.

7. Максимальная плотность и прочность алюмоциркониевой керамики при нагреве 1650°C соответствует соотношению оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$ в композиции, как 3:1. Экспериментально полученное рациональное соотношение оксидов находится в определенном соответствии с данными диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, поскольку высокотемпературный (1890°C) эвтектический расплав наблюдается при содержании в смеси 60 - Al_2O_3 и 40 мас.% ZrO_2 и в первом приближении коррелирует с полученными результатами.

8. Выполненные исследования обеспечили успешную реализацию алюмоциркониевой керамики в промышленных условиях на базе предприятия АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» (г. Новосибирск), в рамках выполнения ФЦП по Постановлению Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218) и подтвердили повышенный уровень физико-механических свойств разработанного состава и стабильность технологии получения ортопедических изделий для медицины.

Перспективы по дальнейшему исследованию данного направления предусматривают расширение областей применения гексаалюминатов для создания керамической связки в виде армирующей сетки при получении алюмоциркониевых и корундовых материалов, разработку технологических процессов получения ортопедических изделий разной конфигурации и размеров функционального назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Basu, B. Advanced Structural Ceramics / B. Basu, K. Balani // Advanced Structural Ceramics . – New Jersey: John Wiley & Sons, 2011. – 508 p.
2. М.А. Марков. Износостойкие керамические материалы на основе оксида алюминия для пар трения: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Санкт-Петербург. – 2016. – 22 с.
3. Е.С. Лукин, Н.А. Макаров, А.И. Козлов, Н.А. Попова и др. Современная оксидная керамика и области ее применения. // Конструкции из композитных материалов. – 2007. – № 1. – с. 3-13.
4. В.А. Рогов, В.В. Соловьев, В.В. Копылов. Новые материалы в машиностроении / Учебное пособие. - М. РУДН, 2008. - 324 с.
5. И.И. Шубняков, Р.М. Тихилов и др. Достоинства и недостатки современных пар трения эндопротезов тазобедренного сустава // Травматология и ортопедия России 2010, № 3 стр. 147-159.
6. ГОСТ Р ИСО 6474-1-2014. Национальный стандарт Российской Федерации имплантаты для хирургии керамические материалы Часть 1. Керамические материалы на основе оксида алюминия высокой чистоты Implants for surgery. Ceramic materials. Part 1. Ceramic materials based on high purity alumina.
7. ГОСТ Р ИСО 6474-2-2014. Национальный стандарт Российской Федерации имплантаты для хирургии керамические материалы Часть 2. Композитные материалы на основе оксида алюминия высокой чистоты с усилением цирконием Implants for surgery. Ceramic materials. Part 2. Composite materials based on a high-purity alumina matrix with zirconia reinforcement.
8. ISO 13356:2015 Implants for surgery – Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP).
9. Clarke I.C. Clinical and hip simulator comparisons of ceramic-on-polyethylene and metal-on-polyethylene wear // Clin. Orthop. Retal. Res. – 2000. N 329. – P. 34-40.
10. Lee J.Y. Alumina-on-polyethylene bearing surfaces in total hip

arthroplasty // Open Orthop. J. – 2010 – Vol. 4 – P. 54-60.

11. Oonishi H. Clinical experience with ceramics in total hip replacement // Clin. Orthop. J. – 2000 – Vol. 379. – P. 77-84.

12. Hernigou P Ceramic-ceramic bearing decreases osteolysis: A 20-year study versus ceramic-polyethylene on the contralateral hip // Clin. Orthop. – 2009 – Vol. 467, n.9. – P. 2274-2280.

13. Lewis P.M. Prospective randomized trial comparing alumina ceramic-on-ceramic with ceramic-on-conventional polyethylene bearings in total hip arthroplasty // J. arthroplasty – 2010 – Vol. 25, n. 3. – P. 392-397.

14. Ишкова Н.В. и др. Керамика для мелющих тел с пониженной температурой обжига. - Стекло и керамика, 1988, N 9, с. 19. Тимохова М.И. Штамп для прессования изделия. - Стекло и керамика г. 1983, № 2, с. 20-21.

15. Патент № 1648928. Способ изготовления керамических мелющих тел из корундовой керамики: № 4644882: заявл. 1989.02.02: опубл. 1991.05.15 / Ф.Я. Харитонов, Е.Я. Медведовский Ю.В. Салюк [и др.].

16. Мамаева, Н.Б. Корундовая керамика, содержащая диоксид циркония / Н.Б. Мамаева. М.: 1990. 134 с.

17. Химическая технология керамики: учебное пособие для вузов / под ред. проф. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с.

18. Будников, П.П. Химическая технология керамики и огнеупоров / П.П. Будников, Д.Н. Полубояринов. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1972. – 553 с.

19. Будников, П.П. Технология керамики и огнеупоров / П.П. Будников. – М.: Госстройиздат. 1962. – 708 с.

20. Бакунов, В.С. Керамика из высокоогнеупорных окислов / В.С. Бакунов, Д.Н. Полубояринов, Р.Я. Попильский. – М.: Металлургия, 1977. – 304 с.

21. Семченко, Г.Д. Конструкционная керамика и огнеупоры / Г.Д. Семченко. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2000. – 324 с.

22. Балкевич, В.Л. Техническая керамика / В.Л. Балкевич. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
23. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания: справочник / под ред. Г. Роучка., Х. Вутнау. – М.: Интермет Инжиниринг, 2010. – 392 с.
24. Павлушкин, Н.М. Спеченный корунд / Н.М. Павлушкин. – М.: Промстройиздат, 1961. – 208 с.
25. Карклит, А.К. Огнеупоры из высокоглиноземистого сырья / А.К. Карклит, Л.А. Тихонова. – М.: Metallurgia, 1974. – 152 с.
26. Матренин С. В., Слосман А. И. Техническая керамика: Учебное пособие. – Томск: Издательство ТПУ, 2004. – 75 с.
27. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов: учебное пособие для металлургических специальностей вузов / К.К. Стрелов, И.Д. Кашеев. – М.: Metallurgia, 1996. – 608 с.
28. Влияние добавок ультрадисперсного оксида алюминия на физико-механические свойства корундовой керамики // Е.И. Степанов, М.В. Григорьев, В.И. Кирко // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 2 (2008 1), с. 162-166.
29. Lukin E.S., Ayadi M.B., Popova N.A. Prochnaya korundovaya keramika s ponizhennoj temperaturoj spekaniya, Belyakov A.V. Tekhnologiya konstrukcionnoj keramiki [Technology of structural ceramics]. VINITI – Itogi nauki i tekhniki. 1988. T. 1. pp. 2-60. (in Russian).
30. Zeng, Lian Gao, Linhua Gui, Jinkun Guo. Sintering kinetics of $\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder Wenming // Ceramics International. – 25 (1999) 723-726.
31. Орлов С.В. Плотная корундовая керамика с пониженной температурой спекания: дис. канд.техн.наук: 05.17.11. – М., 1993. – 145 с.
32. Лукин Е.С., Новые виды корундовой керамики с добавками эвтектических составов / Е.С. Лукин, Н.А. Макаров и др. // Конструкционные материалы. 2001. – № 3. – 10-15 с.

33. Lee H.M., Huang C.Y., Wang C.J. Forming and sintering behaviors of commercial – Al_2O_3 powders with different particle size distribution and agglomeration // *Journal of materials processing technology*. – № 209, 2009. – P. 714-722.
34. Takehiko Hirata, Katsunori Akiyama, Hirokazu Yamamoto. Sintering behavior of Cr_2O_3 - Al_2O_3 ceramics // *Ceramics International* 25 (1999), P. 723–726.
35. Hsu Yu.-F., Wang S.-F., Cheng T.-W. Effects of additives on the densification and microstructural evolution of fine - Al_2O_3 powder // *Materials Science and Engineering A362* (2003) 300-308.
36. J. Sedlacek, D. Galusek, P. Svancarek, R. Riedel, A. Atkinson, X. Wang. Abrasive wear of Al_2O_3 -SiC and Al_2O_3 -(SiC)-C composites with micrometer - and submicrometer-sized alumina matrix grains // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28, № 15. P. 2983-2993.
37. K.W. Nam. Crack-healing behavior and bending strength of Al_2O_3 /SiC composite ceramics according to the amount of added Y_2O_3 // *J. Ceram. Process. Res.* 2010. V. 11, № 4. P. 471-474.
38. M. Parchoviansky, D. Galusek, P. Svancarek, J. Sedlacek, P. Sajgalik. Thermal behavior, electrical conductivity and microstructure of hot pressed Al_2O_3 /SiC nanocomposites // *Ceram. Int.* 2014. V. 40, № 9A. P. 14421-14429.
39. N. Saheb, K. Mohammad. Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered Al_2O_3 -SiC-CNTs hybrid nanocomposites // *Ceram. Int.* 2016. In press. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.05.005.
40. X.Teng, H. Liu, C. Huang. Effect of Al_2O_3 particle size on the mechanical properties of alumina based ceramics // *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. V. 452-453. P. 545-551.
41. Abriata, J. P. The – r (o gen-zirconium) system / J. P.Abriata, J.Garces, R. Versaci // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1986. – Vol. 7. – №. 2. – P. 116-124.

42. Bansal. G. K. On a martensitic phase transformation in zirconia (ZrO_2)-I. Metallographic evidence / G. K. Bansal, A. H. Heuer // *Acta Metallurgica*. – 1972. – Vol. 20, № 11. – P. 1281-1289.
43. Garvie, R. C. Ceramic steel / R. C. Garvie, R. H. Hannink, R. T. Pascoe // *Nature*. – 1975. – Vol. 258, № 5537. – P. 703-704.
44. Han, Y. Surface science studies on the zirconia-based model catalysts / Y. Han, J. Zhu // *Topics in Catalysis*. – 2013. – Vol. 56, № 15–17. – P. 1525-1541.
45. Kim D.-J., Jang J.-W., Lee H.-L. Effect of Tetravalent Dopants on Raman Spectra of Tetragonal Zirconia // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. No. 6. P. 1453-1461.
46. Li P., Chen I.-W., Penner-Hahn J.E. Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Study: III, Charge-Compensating Dopants // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1994. V. 77. № 5. P. 1289-1295.
47. Bocanegra-Bernal M. H., Diaz de La Torre S. Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics // *J. Mater. Sci.* 2002. V. 37. P. 4947-4971.
48. Li P., I.W. Chen, J.E. Penner-Hahn. Effect of dopants on zirconia stabilization - an XRayabsorption study: I, trivalent dopants // *J. Am. Ceram. Soc.* 1994. V. 77, № 1. P. 118-128.
49. X. Guo. Property degradation of tetragonal zirconia induced by low-temperature defect reaction with water molecules // *Chem. Mater.* 2004. V. 16, № 21. P. 3988-3994.
50. Буякова С.П. Эволюция структуры нанокристаллического диоксида циркония *Известия ВУЗов «Физика»*. 2006 г. Т. 49. № 3 (прил.). С. 20-22.
51. M. Mamivand, M.A. Zaeem, H.E. Kadiri. Phase field modeling of stress-induced tetragonal-to-monoclinic transformation in zirconia and its effect on transformation toughening // *Acta Mater.* 2014. V. 64. P. 208-219.
52. J. Chevalier, L. Gremillard, A.V. Virkar, D.R. Clarke. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92, № 9. P. 1901-1920.

53. Л. В. Морозова. Механохимическая активация порошков-прекурсоров в технологии получения плотной нанокерамики в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\langle\text{Y}_2\text{O}_3\rangle$ // Неорганические материалы, 2019, Т. 55, № 3, стр. 322-329.

54. Макарова, Е. Н. Изучение закономерностей физико-химических процессов получения керамики на основе нанопорошка диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, церия и алюминия. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Е. Н. Макарова ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет». - Пермь 2016. – 135 с.

55. Y. Imanaka. Advanced Ceramic Technologies & Products. Springer, 2012. PP. 3-4.

56. S. Hazar, W. Zaki, Z. Moumni, G. Anlas. Modeling of steady-state crack growth in shape memory alloys using a stationary method // Int. J. Plasticity. 2015. V. 67. P. 26-38.

57. Q.J. Wang. Y.W. Chung. Encyclopedia of Tribology. Springer, 2013. PP. 596-605.

58. Jingming Zhu, Jun Luo, Yuanzun Sun Study of the Fracture Behavior of Tetragonal Zirconia Polycrystal with a Modified Phase Field Model Materials (Basel). 2020 Oct 5;13(19):4430. doi: 10.3390/ma13194430.

59. Е.С. Семанцова Исследование влияния условий прессования на ударную прочность пористых керамических имплантатов// Международная специализированная конференция и выставка КерамСиб-2012 «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение», г. Москва, 01-02 сент. 2012. – с. 92.

60. T. Liu, X. Zhang, L. Yuan, J. Yu. A review of high-temperature electrochemical sensors based on stabilized zirconia // Solid State Ionics. 2015. V. 283. P. 91-102.

61. D.W. Joh, J.H. Park, D.Y. Kim, B.H. Yun, K.T. Lee. High performance zirconia-bismuth oxide nanocomposite electrolytes for lower temperature solid

oxide fuel cells // *J. Pow. Sources*. 2016. V. 320. P. 267-273.

62. A.H. Heuer. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 1987. V. 70, № 10. P. 689-698.

63. J.W. Drazin, R.H.R. Castro. Phase stability in nanocrystals: a predictive diagram for yttria-zirconia // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. V. 98, № 4. P. 1377-1384.

64. F. Maglia, M. Dapiaggi, I. Tredici, B. Maroni, U. Anselmi-Tamburini. Synthesis of fully dense nanostabilized undoped tetragonal zirconia // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. V. 93, № 7. P. 2092-2097.

65. T.J. Lucas, N.C. Lawson, G.M. Janowski, J.O. Burgess. Effect of grain size on the monoclinic transformation, hardness, roughness, and modulus of aged partially stabilized zirconia // *Dent. Mater.* 2015. V. 31, № 12. P. 1487-1492.

66. A. Aytimur, I. Uslu, S. Koçyiğit, F. Özcan. Magnesia stabilized zirconia doped with boron, ceria and gadolinia // *Ceram. Int.* 2012. V. 38, № 5. P. 3851-3856.

67. L. Jiang, S. Guo, Y. Bian, M. Zhang, W. Ding. Effect of sintering temperature on mechanical properties of magnesia partially stabilized zirconia refractory // *Ceram. Int.* 2016. V.42, № 9. P. 10593-10598.

68. B. Basu, K. Balani. *Advanced structural ceramics*. Wiley, 2011. PP. 173-214.

69. M. Fornabaio, P. Palmero, R. Traverso, C. Esnouf, H. Reveron, J. Chevalier, L. Montanaro. Zirconia-based composites for biomedical applications: Role of second phases on composition, microstructure and zirconia transformability // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V. 35, № 14. P. 4039-4049.

70. M. Ludovy, V. Slyunyayev, N. Orlovskaya, M. Reece, T. Graule, J. Kuebler. Cyclic fatigue effect in particulate ceramic composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. In press. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.05.020.

71. M.N. Baig, F.A. Khalid, F.N. Khan, K.Rehman. Properties and residual stress distribution of plasma sprayed magnesia stabilized zirconia thermal barrier coatings // *Ceram. Int.* 2014. V. 40, № 3. P. 4853-4868.

72. Патент 2640853 Российская Федерация. Композитный материал на

основе диоксида циркония / Чугаева В. И.; заявитель и патентообладатель КЕРАМТЕК ГМБХ (DE) – № 2015109629; заявл. 20.08.2013; опубл. 12.01.2018, Бюл. № 2 – 14 с.

73. Кузьмин, Р.И. «Формирование структуры и свойств алюмоциркониевых керамических материалов при реализации различных способов стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония». Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Р.И. Кузьмин, ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет». - Новосибирск 2022. – 229 с.

74. C.B. Carter, M.G. Norton. Ceramic Materials: Science and Engineering. Springer, 2007. P. 4-7.

75. R. Riedel, I.W. Chen. Ceramics Science and Technology, V. 4. Applications. Wiley-VCH, 2013. PP. 3-509.

76. M.Hirano, H.Inado // Strength and Phase Stability of Ytria-Ceria-Doped Tetragonal Zirconia / Alumina Composites Sintered and Hot Isostatically Pressed in Argon-Oxygen Gas Atmosphere // J.Am.Ceram/Soc., 74[3] (1991) 606-11.

77. M.Hirano, H.Inado // Fracture Toughness, Strength and Vickers Hardness of Ytria-Ceria-Doped Tetragonal Zirconia / Alumina Composites Fabricated by Hot Isostatic Pressing // J. Mat. Sci., 27 (1992) 3511-18.

78. Development modes of prior free sintering to form a high-density fine grain ceramics after hip. Veselov S., Belousova N., Timarevskiy R., Cherkasova N. Applied Mechanics and Materials. 2014. T. 698. C. 457-460.

79. Патент US 2006/0063661 A1 США. Alumina ceramic products / Michael Cohen; заявитель и патентообладатель Michael Cohen – № 11/215,183; заявл. Aug. 29, 2005; опубл. Mar. 23, 2006.

80. Патент US 5,183,610 США. Alumina ceramic products / Michael Cohen; заявитель и патентообладатель Michael Cohen – № 11/215,183; заявл. Aug. 29, 2005; опубл. Mar. 23, 2006.

81. Патент US 7,399,722 США. Alumina ceramic products / Michael Cohen; заявитель и патентообладатель Michael Cohen – № 11/215,183; заявл.

Aug. 29, 2005; опубл. Mar. 23, 2006.

82. Патент US 2010/0120605 A1 США. Ceramic material/ Meinhard Kuntz, (DE); Peter Schriiter (DE), WnunsiWolfgang (DE); заявитель и патентообладатель Meinhard Kuntz – № 12/597,555; заявл. Apr. 25, 2008; опубл. May 13, 2010.

83. Лукин, Е.С. Новые керамические материалы на основе оксида алюминия / Е.С. Лукин, Н.А. Макаров, С.В. Тарасова и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – №7. – 2-10 с.

84. Попов Р. Ю., Пантелеенко Ф. И., Шиманская А. Н., Дятлова Е. М., Подболотов К. Б. Влияние минерализующих добавок на процессы, протекающие при синтезе корундовой керамики // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 72–79.

85. Бакунов В. С., Лукин Е. С. Особенности технологии высокоплотной керамики. Регулирование структуры при спекании // Стекло и керамика. 2008. № 11. С. 17–21.

86. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой: в 2 ч. Ч. I. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 1. С. 5-14.

87. L. J.Yuan, P. J. Zhang, F. Zuo, R. X. Luo, Z. L. Guo, K. Plucknett, Comparison of sintering behavior and reinforcing mechanisms between 3Y-TZP/Al₂O₃(w) and 12Ce-TZP/Al₂O₃(w) composites: Combined effects of lanthanide stabilizer and Al₂O₃ whisker length / // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol. 41, №. 1. – P. 706-718.

88. Г. И. Дейнега, Е. С. Лукин, Н. А. Попова, Д. О. Ефимова Механоструктурные свойства керамоматричных композитов Al₂O₃-ZrO₂, армированных поликристаллическими волокнами на основе Al₂O₃ // Труды Кольского научного центра РАН. – 2020. – Т. 11, №. 3-4. – С. 54-56.

89. I. Touaiher, M. Saâdaoui, J. Chevalier, L. Preiss, H Reveron Fracture

behavior of Ce-TZP/alumina/aluminate composites with different amounts of transformation toughening. Influence of the testing methods // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – Vol. 38, №. 4. – P. 1778-1789.

90. Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. – Вып. 1. Двойные системы / [Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. М.]. – Л. : Наука, 1969. – 822 с.

91. Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов / Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. – М. : Стройиздат, 1986. – 408 с.

92. Бухтиярова М.В., Иванова А.С., Литвак Г.С, Плясова Л.М. Влияние природы М на формирование фазового состава и текстуры гексаалюминатов: Sr(La)MxAl12-xO19//Тез.докл. VI Российской конференции "Научные основы приготовления и технологии катализаторов", ООО «Пансионат Химик», Новомихайловка, 4-9 сентября. – 2008. – Т. 1. – С. 208-209.

93. Xinyu Y. Thermodynamic Description of SrO-Al₂O₃ System and Comparison with Similar Systems / Y. Xinyu, Z h. Weidong, W. Jingfang [et. all] // J. Phase Eq. and Diff. – 2007. – Vol. 28, № 4. – P. 362-368.

94. F. Kern Dr. R. Gadow H. Strumberger. Effects of stabilizer content and sintering conditions on Y-TZP ceramics made from stabilizer coated nanopowders // Journal of Ceramic Science and Technology 2017, 9(1), p. 7-18 DOI:10.4416/JCST2017-00049.

95. S. M. Naga, M. Awaad, M. Elshaer. Effect of processing techniques on the properties of SrAl₁₂O₁₉/ZTA composites // Materials Chemistry and Physics 2020, 254(10), 123451 DOI:10.1016/j.matchemphys. 2020.123451.

96. AJ Sánchez-Herencia, R Moreno, C Baudin / Fracture behaviour of alumina–calcium hexaluminate composites obtained by colloidal processing// Journal of the European Ceramic Society 2020, (14-15), p. 2575-2583.

97. S. Ori, T. Kojima, T. Hara, N. Uekawa, K. Kakegawa. Fabrication of Ce-TZP/Ba hexaaluminate composites using amorphous precursor of the second phase // Journal of the Ceramic Society of Japan 2012, V. 120, I.1399, p. 111-115. DOI:10.2109/JCERSJ2.120.111.

98. Е.С. Семанцова. Упрочненный керамический композит и особенности его получения // Сборник материалов международной научно-практической конференция «Инновационные факторы развития транспорта. Теория и практика. г. Новосибирск 19-20 октября 2017 г.

99. Аронов А.М. Достижения и ошибки при разработке проекта по биокерамике / Аронов А.М., Шемякина И.В., Семанцова Е.С. и (др.) // III Международная специализированная конференция и выставка КерамСиб-2011 «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение», г. Новосибирск, 14-16 сент. 2011. – с. 25.

100. E.S. Semantsova. Nanostructured ceramic materials for traumatology and orthopedics applications // Proceedings of 2nd International conference on competitive materials and technology processes in Miskolc-Lillafüred, Hungary, October 8-12, 2012. – Miskolc. – 2012. – P. 35.

101. Черкасова Н. Ю., Батаев А. А., Веселов С. В., Кузьмин Р. И. Структура и трещиностойкость керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 с добавкой $SrAl_{12}O_{19}$ // Letters on Materials 9 (2), 2019, pp. 179-184.

102. Огнеупорные цементы на основе композиций многокомпонентных цирконийсодержащих систем : монография / [Г. Н. Шабанова, Я. Н. Питак, В. В. Тараненкова и др.]. – Х. : Издатель Рожко С. Г., 2016. – 247 с.

103. Тарнопольская Р.А. О новом высокоогнеупорном алюмоцирконате стронция / Р.А. Тарнопольская, Н.В. Гулько // Вестник ХПИ. – 1975. – Вып. 7, № 10. – С. 65.

104. Сагалевич Ю.Д. Образование тройного соединения системы $SrO - Al_2O_3 - ZrO_2$ / Ю.Д. Сагалевич // Огнеупоры. – 1990. – № 6. – С. 55.

105. Гаршин, А. П. Материаловедение. Техническая керамика в машиностроении : учебник для вузов / А. П. Гаршин. – 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2024. – 296 с. – (Высшее образование). – ISBN 978-5-534-01484-6.

106. Жуков И.А. Структура и свойства пористой керамики $ZrO_2 - Al_2O_3$ / И.А. Жуков, С.П. Буюкова, А.В. Козлова и др. // Изв. вузов. Физика. – 2011. –

Т. 54. – № 9/2. – С. 120-124.

107. A.M. Apler. Science ceramics. V. 3 / Ed. G.H. Stewart. – London: Academic Press, 1967. – 339 p.

108. Y. J. He. Sinter forging of zirconia toughened alumina / Y. J. He, A. J. A. Winnubst, H. Verweij, A. J. Burggraaf - Journal of materials science // –1994. – 29. – PP. 6505-6512.

109. Г.Я. Акимов, Влияние модификации тетрагональной фазы поверхностных слоев керамики на основе диоксида циркония на ее прочность / Г.Я. Акимов, Г.А. Маринин, В.М. Тимченко - Физика твердого тела, 2005, том 47, вып. 11. – стр. 1978-1980.

110. H. Wakily. Preparation of Homogeneous Dense Composite of Zirconia and Alumina (ZTA) using Colloidal Filtration / H. Wakily, M. Mehrali, and H. S. C. Metselaar. - World Academy of Science, Engineering and Technology 70 2010.

111. С.Е. Порозова, В.Б. Кульметьева. Влияние смены матрицы на процессы консолидации композиционных керамических материалов системы $ZrO_2-Al_2O_3$ // Материаловедение. – 2014. – № 2. – с. 46-51.

112. Q. Like, L. Xikun, Q. Guanming, M. Weimin. Study on toughness mechanism of ceramic cutting tools // J Rare Earths. – 2007. – 25. – pp. 309-316.

113. F. Bondioli, A. M. Ferrari, C. Leonelli, and T. Manfredini, "Reaction Mechanism in Alumina/Chromia ($Al_2O_3-Cr_2O_3$) Solid Solutions Obtained by Coprecipitation" / Journal of the American Ceramic Society // 2000-Vol. 83. – No. 8. – pp. 2036-2040.

114. Tsukuma, K. Mechanical property and microstructure of TZP and TZP/ Al_2O_3 composites / K. Tsukuma, T. Takahata // MRS Online Proceedings Library (OPL). – 1986. – Vol. 78. – P. 123.

115. Gong W., Xie Y., Zhao Z., Li Y., Navtotsky A. // J. Am. Ceram. Soc. 2020. Vol. 103. N 2. P. 1425. doi 10.1111/jace.16812.

116. А.Г. Падалко Практика горячего изостатического прессования неорганических материалов // Москва / ИКЦ «Академкнига», 2007. – 267 с.

117. T.Sato, T.Endo, M.Shimado // Possintering Hot Isostatic Pressing of

caria-Doped Te-tragonal Zirconia / Alumina Composites in an Argon-Oxygen Gas Atmosphere // J.Am.Ceram/Soc., 72[5] (1989) 761-64.

118. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа: электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород «Нижегородский государственный университет им. Лобочевского», 2012. – 57 с.

119. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник / Под ред. Ф.Я. Галахова. Наука, Л. (1985). Вып. 5. Двойные системы. Ч. 1. 384 с.

120. Хетатуров, В. Н. и др. Измельчение отходов производства керамических изделий центробежной мельницы вертикального типа // Стекло и керамика. – 2017. – № 11. – С. 3-7.

121. Фролов, В. С., Богородский, А. В., Ветюков, А. В., Блиничев, В. Н. Исследование процесса измельчения глинозема в вибровращательной мельнице // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. - № 11-12. – С. 41-45.

122. Плетнев, П. М. Корундовая бронекерамика с радиопоглощающим покрытием : Монография / П. М. Плетнев, Ю. К. Непочатов, А. А. Богаев, Е. В. Маликова. – Новосибирск : Изд-во СГУПС, 2018. – 148 с.

123. Балякин К.В. Синтез цирконатов щелочноземельных металлов с применением механоактивации: Дис. канд. хим. наук. – Апатиты, 2015. – 137 с.

124. В.Q. Han, E.J. Lavernia, F.A. Mohamed. Mechanical properties of nanostructured materials // Rev. Adv. Mater. Sci. 2005. V. 9, № 1, P. 1-16.

125. Веселов С. В. Оценка влияния способа диспергирования порошка диоксида циркония на структуру и свойства $Al_2O_3-ZrO_2$ керамики / С. В. Веселов, Н. Ю. Черкасова, Р. С. Тимаревский // Инновационные технологии и экономика в машиностроении: сб. тр. Междунар. конф., Юрга 22-23 мая 2014 г. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2014. – С. 445-448.

126. Шишкин, А. С. Исследование процесса седиментации полидисперсного порошка // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012.

– № 4-5. – С. 11-15.

127. Theeranee OUNGKULSOLMONGKOL. Hardness and Fracture Toughness of Alumina-Based Particulate Composites with Zirconia and Strontia Additives / Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol. 20. No. 2, pp. 71-78, 2010.

128. Миронов Р.А., Забежайлов М.О., Якушкина В.С., Русин М.Ю. Определение гранулометрического состава порошков на основе диоксида циркония методами статического лазерного рассеяния и оптической микроскопии. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016; 82(11) - С. 32-36.

129. Семченко, Г. Д. Конструкционная керамика и огнеупоры / Г.Д. Семченко. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2000. – 324 с.

130. Callaghan, J. J. Ceramic on crosslinked polyethylene in total hip replacement: any better than metal on crosslinked polyethylene // Iowa Orthop. J. – 2009. – Vol. 29. – P. 1-4.

131. Павлушкин, Н. М. Спеченный корунд / Н.М. Павлушкин. – М.: Промстройиздат, 1961. – 208 с.

132. Гегузин, Я. Е. Почему и как исчезает пустота / Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, 1983. – 292 с.

133. Ивенсен, В. А. Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании / В.А. Ивенсен. – М.: Metallurgia, 1971. – 269 с.

134. Дж. Маннинг. Кинетика диффузии атомов в кристаллах / Дж. Маннинг. – М.: Мир, 1971. – 277 с.

135. McAfee, R. A. Mesoscale Description of Microstructure Evolution for the Sintering of Ceramics / R.A. McAfee, I. Nettleship // Acta Mater. – 2005. – Vol. 53, No. 16. – P.P. 4305-4311.

136. Eichler, J. Effect of grain size on mechanical properties of submicrometer 3Y-TZP: fracture strength and hydrothermal degradation [Text] / J. Eichler, J. Rödel, U. Eisele, M. Hoffman // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – Vol. 90, No. 9. – P.P. 2830-2836.

137. Claussen N. Strengthening strategies for ZrO₂ – toughened ceramics at high temperatures / N. Claussen // *Material science and engineering*. – 1985. – Vol. 71. – P.P. 23-38.

138. Скороход, В. В. Порошковые материалы на основе тугоплавких соединений / В. В. Скороход – К.: Техника, 1982. – 165 с.

139. Chen, I. W. Sintering dense nanocrystalline ceramics without finalstage grain growth [Text] / I. W. Chen, X. H. Wang // *Nature*. – 2000. – Vol. 22, No. 404. – P.P. 168-171.

140. German, R.M. Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles / R.M. German // Elsevier. – 2014. – 536 p.

141. Park J., Lee Y. Effect of Transition Metal Oxides Addition on Yttria-stabilized Zirconia for Improving Physical and Mechanical Properties // *Journal of the Korea Society of Digital Industry and Information Management*. 2016. Vol. 12, No. 3. P. 25-31.

142. Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: A comparative study / A. J. Flegler et al. // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40, No. 10. P. 16323-16335.

143. Вишняков Я. Д. Дефекты упаковки в кристаллической структуре. – М., Металлургия, 1970. – 216 с.

144. Петров А.Н., Черепанов В.А. «Кристаллохимия твердого состояния». Уч. пособие. – Изд-во УрГУ, Свердловск, 1987. – 94 с.

145. Шарапова, В.А. Композиционные материалы специального назначения : учебное пособие / В.А. Шарапова; Мин-во науки и высшего образования РФ. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2020. – 147, [1] с. ISBN 978-5-7996-3138-3.

146. Перепелицын, В. А. Основы технической минералогии и петрографии : учебное пособие для высших учебных заведений / В.А. Перепелицын ; М-во высшего и среднего специального образования СССР. – М. : Недра, 1987. – 254 с.

147. Плетнев, П. М., Семанцова, Е. С. Влияние ультрадисперсных

порошков, полученных механическим измельчением, на плотность керамического материала из оксидов алюминия и циркония / П.М. Плетнев, Е.С. Семанцова // Новые огнеупоры. – 2023. № 8. – С. 28-33.

148. Федоров П. П., Яроцкая Е. Г. Диоксид циркония. Обзор. Конденсированные среды и межфазные границы. 2021; 23(2): 169-187.

149. Торопов, Н. А. Диаграммы состояния силикатных систем / Н.А. Торопов, В.П. Борзаковский, В.В. Лапин и др. // Справочник. Вып. 1 – Двойные системы. – Л.: Наука. – 1969. – 887 с.

150. Плетнев, П. М., Погребенков, В. М., Верещагин, В. И., Тюлькин, Д. С. Корундовый огнеупорный материал на глиноземистой связке, стойкий к высокотемпературным деформациям // Новые огнеупоры, 2018 г., № 2, стр. 47-50.

151. Примаченко, В. В., Мартыненко, В. В., Бабкина, Л. А. и др. Сухая корундовая смесь с образованием реакционно-спеченного гексаалюмината кальция в процессе службы // Новые огнеупоры, 2017 г., №3, стр. 64-65.

152. Семченко, Г. Д. и др. Особенности создания структуры высокопрочного композиционного материала // Новые огнеупоры, 2015 г., № 3, стр. 29-33.

153. Shende, R.V. Strontium Zirconate and Strontium Titanate Ceramics for High-Voltage Applications: Synthesis, Processing, and Dielectric Properties. / R.V. Shende, D.S. Krueger, G.A. Rosetti Jr., S.J. Lombardo // J. Am. Ceram. Soc. – 2001. – V. 84., № 7. – P. 1648-1650.

154. Mete E. Electronic and structural properties of a 4d perovskite: Cubic phase of SrZrO₃. / E. Mete, R. Shaltaf, S. Ellialtoglu // Phys. Rev. – 2003. – V. B68. – P. 035119.

155. Souptel, D. SrZrO₃ Single crystal growth by floating zone technique with radiation heating. / D. Souptel, G. Behr, A.M. Balbashov // J. Cryst. Growth. – 2002. – V. 236. – P. 583-588.

156. Ш.М. Халиуллин Термохимические процессы получения метацирконатов кальция, стронция и бария в реакциях горения: Автореф. дис.

канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2017. – 24 с.

157. Бойс, Г.В. Взаимодействие ZrO_2 с карбонатами щелочноземельных металлов / Г.В. Бойс, Е.И. Гиндин, Н.А. Михайлова, Э.И. Продавцова, В.Г. Прохвятилов // Неорг. Мат. – 1976. – Т. 12. – № 3. – С. 456-460.

158. Келер, Э.К. Влияние минерализаторов на процесс спекания щелочно-земельных металлов. / Э.К. Келер, Н.А. Година, А.К. Кузнецов, А.Б. Андреева // ЖПХ. – 1957. – Т. 30. – № 5. – С. 682-689.

159. Pletnev, P.M., Semantsova, E.S. Effect of Ultrafine Powders Obtained by Mechanical Grinding on the Density of Ceramic Material Made of Aluminum and Zirconium Oxides. *Refract Ind Ceram* 64, 419–424 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11148-024-00863>.

160. Pletnev, P.M., Semantsova, E.S. Alumina-Zirconia Ceramic Reinforced with Strontium Hexa-Aluminate. *Refract Ind Ceram* 64, 521–525 (2024). <https://doi.org/10.1007/s11148-024-00883-9>.

161. Pletnev, P.M., Semantsova, E.S. Structure Formation of a Ceramic Composite of the Al_2O_3 – ZrO_2 System During Strontium Hexaaluminate Synthesis During Firing. *Refract Ind Ceram* 64, 497-501 (2024). <https://doi.org/10.1007/s11148-024-00878-6>.

162. Формирование структуры керамического композита системы Al_2O_3 - ZrO_2 при синтезе гексаалюмината стронция в процессе обжига. П. М. Плетнев, Е. С. Семанцова ил. // Новые огнеупоры. – 2023. – № 9. – С. 34-38.

163. Алюмоциркониевая керамика, армированная гексаалюминатом стронция. Плетнев П.М., Семанцова Е.С. // Новые огнеупоры. – 2023. – № 10. – С. 9-13.

164. Двухстадийный обжиг износостойких изделий сложной конфигурации из алюмоциркониевой керамики. П. М. Плетнев, Е. С. Семанцова ил., табл. // Новые огнеупоры. – 2024. – № 7. – С. 61-66.

165. Технология изготовления износостойких изделий сложной конфигурации из алюмоциркониевой керамики для ортопедии, П. М. Плетнев, Е. С. Семанцова // Новые огнеупоры. – 2024. – № 4. – С. 58-62.

166. Дилатометрические измерения спекания образцов из ультрадисперсных порошков оксидов циркония, алюминия и их смесей, П. М. Плетнев, Е. С. Семанцова ил., табл. // Новые огнеупоры. – 2024. – № 3. – С. 62-67.

167. Плетнев П.М. Получение износостойкого керамического материала на основе системы $Al_2O_3-ZrO_2$ (3 мол.% Y_2O_3) с применением прекурсора цирконата стронция // Плетнев П.М., Семанцова Е.С. // Труды научно-практической конференции / М-во науки и высш. образования Российской Федерации, Сиб. гос. индустр. ун-т, Архитектурно-строительный институт, г. Новосибирск 8-10 октября 2019 г. – с. 141-144.

168. Е.С. Семанцова. Композитная керамика // Семанцова Е.С., Плетнев П.М. // Сборник материалов Национальной научно-технической конференции с международным участием «Повышение качества и эффективности строительных и специальных материалов» г. Новосибирск, 19-22 февраля 2019 г. – с. 281-284.

169. Е.С. Семанцова Композитная керамика с высокой устойчивостью к истиранию // Сборник материалов Национальной научно-технической конференции с международным участием «Повышение качества и эффективности строительных и специальных материалов» г. Новосибирск, 19-22 февраля 2019 г. – с. 125-128.

170. Семанцова Е.С. Керамический нанокompозит с повышенными физико-механическими характеристиками для медицинского применения // Семанцова Е.С., Плетнев П.М. // V международная научная конференция для молодых ученых, студентов и школьников, г. Саратов 29.02 – 15.05.2016 г. – с. 115-118.

171. Семанцова Е.С. Разработка технологии изготовления керамических материалов с бимодальным распределением субмикронных частиц исходных компонентов // IV Международная специализированная конференция и выставка КерамСиб-2012 «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение», г. Москва, 01-02 сент.

2012. – с. 96.

172. Разработка состава и технологии получения высокопрочного керамического композита для изделий медицинского назначения // Международная научная студенческая конференция МНСК-2016. г. Новосибирск 16-20 апреля 2016 г. – с. 46.

173. Плетнев, П. М. и др. Муллитокорундовые материалы на основе муллитовой связки, стойкие к высокотемпературным деформациям // Новые огнеупоры, 2017 год, № 11, стр. 36-39.

174. Соков, В. Н. и др. Термостойкий корундовый бетон, армированный волокнами оксида алюминия, синтезированными при обжиге. Часть 5 «Основы технологии» // Новые огнеупоры, 2015 год, № 1, стр. 32-36.

175. Патент № 2529540. Композиционный керамический материал: № 2012134491/03: заявл. 2012.08.10: опубл. 2014.02.20 / Шемякина И.В., Аронов А.М., Семанцова Е.С. [и др.]; заявитель, патентобладатель: Общество с ограниченной ответственностью «НЭВЗ-Н».

176. Патент № 027824 ЕАПО. Керамический материал и способ его получения: Шемякина И.В., Семанцова Е.С. и др.; № 201500154; заявл. 29.01.15; опубл. 29.09.17 - заявитель и патентообладатель ООО «НЭВЗ-Н».

177. О.Ю. Задорожная. Разработка состава и технологии получения износостойкой керамики на основе оксидов алюминия и циркония, устойчивой к низкотемпературной деградации: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Томск, 2022. – 25 с.

178. Канаки А.В. // Структура и свойства порошков ZrO_2 - MgO_2 , синтезированных в плазме высокочастотного разряда и керамики на их основе / ФГБУН ИФПМ СО РАН: дис. ... канд. ф.-м. наук: 01.04.07. – Т., 2015. – 147 с.

179. Опарина И.Б. // Методы получения прозрачной поликристаллической керамики из оксида алюминия (Обзорная статья)// Опарина И.Б., Колмаков А.Г. // Новые огнеупоры. – 2021 (4) 20-26.

180. Патент № 183872 Эндопротез тазобедренного сустава:

№ 2017145416: заявл. 2017.12.25: опубл. 2018.10.05/ Непочатов Ю.К., Семанцова Е.С., Плетнев П.М. [и др.]; заявитель, патентобладатель: АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС».

181. Е.С. Семанцова Композитная керамика // Сборник материалов Национальной научно-технической конференции с международным участием «Повышение качества и эффективности строительных и специальных материалов» г. Новосибирск, 19-22 февраля 2019 г. – с. 281-284.

182. Е.С. Семанцова Композитная керамика с высокой устойчивостью к истиранию // Сборник материалов всероссийской научно-практической конференции «Качество. Технологии. Инновации» г. Новосибирск, 19-22 февраля 2019 г. – с. 125-128.

183. Регистрационное удостоверение № РЗН 2020/11959. Керамические пары сопряжения эндопротезов тазобедренного сустава по ТУ 32.50.22-004-30742093-2020 : №41904: опубл. 18.09.2020: Организации-производителя медицинского изделия: АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС».

184. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева ; АН СССР. Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова. Двойные системы / 22 см. – 2-е изд., доп. – Ленинград : Наука. Ленингр. отд-ние, 1969. – 822 с.

185. P.S. Dear, Bull. Virginia Polytechn. Inst., 50, Eng. Exp. Star. Ser., № 117, 1957.

186. Arunachalam Lakshmanan. The Role of Sintering in the Synthesis of Luminescence Phosphors, Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques / Dr. Arunachalam Lakshmanan (Ed.), ISBN: 978-953-51-0017-1, InTech – 2012.

187. Nakonieczny D., Walke W., Majewska J., Paszenda Z., Characterization of magnesia-doped yttria-stabilized zirconia powders for dental technology applications, Acta of Bioeng. Biomech., 2014, 16(4), 99-106.

188. Inokoshi M., Zhang F., De Munck J., Minakuchi S., Naert I., Vleugels J., Van Meerbeek B., Vanmeensel K., Influence of sintering conditions on low-temperature degradation of dental zirconia, Dent. Mater., 2014, 30, 669-678.

189. Morteza Hajizaden-Oghaz, Reza Shoja Razavi, Ali Ghasemi, The effect of solution pH value on the morphology of Ceria-Yttria co stabilized zirconia particles prepared using the polymerizable complex method, *J. Clust. Sci.*, 2016, 27, 469-483.
190. I.W. Chen, X.H. Wang. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. // *Nature*. – 2000. – 404. – pp. 168-171.
191. С.А. Губин, И.В. Маклашова, К.С. Мельникова, и др. Оценка свойств керамики из оксидов алюминия и циркония // *Вестник ТГТУ*. 2014. №1, стр. 153-158.
192. О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2008. – 212 с.
193. Асабина Е.А. дефекты в твердых телах и их влияние на свойства Функциональных материалов// электронное учебно-методическое пособие, Нижний новгород, Изд-во Нижегородский госуниверситет, 2012. – 65 с.
194. Спекание и формирование микроструктуры оптически прозрачной поликристаллической оксидной керамики // Е. С.Лукин, Т. В. Ефимовская, А. В. Беляков, В. П. Тарасовский, П. А. Пшеченков / *Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева*. – 1983. – Вып. 128. – С. 47-54.
195. Стрелов, К.К. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Трансформационное упрочнение огнеупорных материалов / К.К. Стрелов, В.И. Сумин, С.Ю. Плинер и др. – Свердловск: УПИ, 1989. – 72 с.
196. A.H. De Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi, M. Schell and R. Torrecillas. Slow - Crack-Growth Behavior of Zirconia-Toughened Alumina Ceramics Processed by Different Methods // *J.Am.Ceram.Soc.* – 2003. – 86, 115. – pp. 115-120.
197. J. Chevalier, G. Fantozzi. Slow crack propagation in ceramics at the nano- and microscale: effect of the microstructure // *Fract. Mechan. of Ceram.* – 2005. – V.14. – pp. 173-190.
198. T.Sato, T.Endo и M.Shimado Postsintering Hot Isostatic Pressing of

Ceria-Doped Tetragonal Zirconia / Alumina Composites in an Argon-Oxygen Gas Atmosphere. *Journal of the American Ceramic Society* / 1989, 72 (5), p. 761-764 doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb06213.x.

199. Druschitz, Alan P., Schroth, James G. Hot Isostatic Pressing of a Presintered Yttria-Stabilized Zirconia Ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*/ 1989, 72 (9), p. 1591-1597 doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb06287.x.

200. J. Muñoz-Saldaña, H. Balmori-Ramírez, D. Jaramillo-Vigueras Mechanical Properties and Low Temperature Aging of Zirconia Polycrystals Processed by Hot Isostatic Pressing // *Journal of Materials Research*, 2003, 18(10), p. 2415-2426 DOI:10.1557/JMR.2003.0337.

201. J. Echeberriaa, J. Tarazonaa, J.Y. Heb, T. Butlerb, F. Castroa Sinter-HIP of α -alumina powders with sub-micron grain sizes/ *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22, p. 1801–1809.

202. F.P. Knudsen. *J. Amer. Ceram. Soc.* 42, 8, 376 (1959).

203. Callaghan J.J. Ceramic on crosslinked polyethylene in total hip replacement: any better than metal on crosslinked polyethylene // *Iowa Orthop. J.* – 2009. – Vol. 29. – P. 1-4.

204. Задорожная О.Ю. Разработка состава и технологии получения износостойкой керамики на основе оксидов алюминия и циркония, устойчивой к низкотемпературной деградации. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук / О.Ю. Задорожная, ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – Томск 2022. – 157 с.

205. H. Manshor, A. Z. A. Azhar, R. Abd Rashid, Effects of Cr₂O₃ addition on the phase, mechanical properties, and microstructure of zirconia-toughened alumina added with TiO₂ (ZTA–TiO₂) ceramic composite // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2016. – Vol. 61. – P. 40-45.

206. Y. Sui, L. Han, Y. Jiang Effect of Ta₂O₅ addition on the microstructure and mechanical properties of TiO₂-added yttria-stabilized zirconia-toughened alumina (ZTA) composites // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, № 12. – P. 14811-14816.

207. A. Z. A. Azhar, S. H. M., Shawal, H. Manshor, The effects of CeO_2 addition on the physical and microstructural properties of ZTA- TiO_2 ceramics composite // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 773. – P. 27-33.
208. G. Magnani, A. Brillante Effect of the composition and sintering process on mechanical properties and residual stresses in zirconia–alumina composites // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. – Vol. 25, № 15. – P. 3383-3392.
209. J. F. Xia, H. Q. Nian, W. Liu, X. G. Wang, D. Y. Jiang Effect of Cr_2O_3 derived from $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ precursor on the densification and mechanical properties of zirconia-toughened alumina (ZTA) composites // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42, №. 7. – P. 9116-9124.
210. R. A. Cutler, R. J. Mayhew, K. M. Prettyman, A. V. Virkar High-toughness Ce-TZP / Al_2O_3 ceramics with improved hardness and strength // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1991. – Vol. 74, №. 1. – P. 179-186.
211. J. Chevalier, B. Cales, J.M. Drouin. Low temperature aging of Y-TZP ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1999. – 82. – pp. 2150-2154.
212. B. Smuk, M. Szutkowska, J. Walter. Alumina ceramics with partially stabilized zirconia for cutting tools // *J. Mater. Process. Technol.* – 2003. – 133. – pp. 195-198.
213. M. Arin, G. Goller, J. Vleugels, K. Vanmeensel. Production and characterization of ZrO_2 ceramics and composites to be used for hip prostheses // *J. Mater. Sci.* – 2008. – 43. – pp. 1599-1611.
214. V. Naglieri, P. Palmero, L. Montanaro, J. Chevalier. Elaboration of Alumina-Zirconia Composites: Role of the Zirconia Content on the Microstructure and Mechanical Properties // *Materials*. – 2013. – № 6. – pp. 2090-2102.
215. N. Claussen and M. Ruhle. In *Advances in Ceramics. V.3. Science and Technology of Zirconia I*. – Columbus, 1981. – pp. 137-163.
216. W.A. Tuan, R.Z. Chen, T.C. Wang, C.H. Cheng, P.S. Kuo. Mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2002. – 22. – pp. 2827-2833.

217. F. Guimaraes, K. L. Silva, V. Trombini, J. J. Pierri, J. A. Rodrigues, R. Tomasi, E. Pallone. Correlation between microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ nanocomposites // *Ceram Int.* – 2009. – 35. – pp. 741-745.

218. M. Schehl, L.A. Diaz, R. Torrecillas. Alumina nanocomposites from powder – alkoxide mixtures // *Acta Mater.* – 2002. – 50. – pp. 1125-1139.

219. A.Z.A. Azhar, M.M. Ratnam, Z.A. Ahmad. Effect of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ microstructures on wear and mechanical properties of cutting inserts // *J. Alloys and Compounds.* – 2009. – 478. – pp. 608-614.

220. J. F. Bartolome, C. Pecharroman, J. S. Moya, A. Martin, J. Y. Pastor, and J. Llorca. Percolative Mechanism of Sliding Wear in Alumina / Zirconia Composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2006. – 26. – pp. 2619-2625.

221. Термическое расширение композиционной керамики системы диоксид циркония – оксид алюминия // Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев, В. Р. Хрустов / *Новые огнеопоры.* – 2016. – Вып. 9. – С. 59-62.

Приложение А Акты внедрения и протоколы исследований

УТВЕРЖДАЮ:
Технический директор
АО «НЭВЗ-Керамикс»
Г.А. Дейс
«10» 06 2018

**АКТ**

О внедрении в серийное производство составов и способа получения высокопрочного керамического материала для производства изделий технической и/или медицинской керамики

Настоящий акт составлен по результатам апробирования разработанных аспирантом Семанцовой Е.С. в рамках выполненного диссертационного исследования в течение 2015-2017 гг. составов и технологических процессов изготовления высокопрочного керамического материала для производства изделий технической и/или медицинской керамики.

На предприятии АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» проведено апробирование технологических процессов изготовления 3-х составов керамического материала, на основе разработанных аспирантом составов.

Разработанные аспирантом базовые технологические схемы получения высокопрочного керамического материала адаптированы к технологическому оборудованию и производственным мощностям предприятия. На ряд технологических операций разработана технологическая документация.

Разработанные материалы на их основе соответствуют внутренним техническим требованиям предприятия (РАСЛ.25000.30111) к высокопрочному керамическому материалу (табл. 1).

Таблица 1 – Технические параметры высокопрочного керамического материала

№ п.п.	Показатель	Достигнутое значение
1	Плотность (после осветляющего обжига)	Не менее 4,36 г/см ³
2	Микротвердость по Виккерсу	Не менее 15 ГПа
3	Трещиностойкость	Не менее 15 Мпа*м ^{1/2}
4	Прочность на изгиб	Не менее 800 МПа
5	Содержание моноклинной фазы на поверхности образца	Не более 35%

Производственная практика в течение 2015-2018 гг. показала высокую технологичность разработанных процессов, воспроизводимость свойств и конкурентоспособность изготавливаемого материала.

Таким образом, внедрение результатов научно-технических исследований в рамках диссертационной работы Е.С. Семанцовой показало их высокую технико-экономическую эффективность. Дальнейшее практическое развитие результатов диссертационной работы должно быть направлено на разработку технологии изготовления изделий из разработанного материала.

и.о главного технолога



Полозова О.В.

НЭВЗ КЕРАМИКС

Акционерное общество «НЭВЗ-КЕРАМИКС»
630049, г. Новосибирск, Красный проспект, 220
Тел.: +7 (383) 37-39-272, 37-37-191, 37-37-155
E-mail: info@nevz-ceramics.com, www.nevz-ceramics.com

Акт о внедрении результатов

по теме исследования Семанцовой Екатерины Станиславовны
«Разработка составов и технологии получения алюмоциркониевой керамики с
повышенной прочностью и износостойкостью с добавками SrZrO_3 и Cr_2O_3 »

На базе АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» и его дочерних предприятий в рамках выполнения ФЦП (Постановление Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. N 218) в результате выполнения работ по теме исследования Семанцовой Е.С. выполнено внедрение и организован выпуск следующих продуктов:

- алюмоциркониевой керамики с повышенной прочностью и износостойкостью с добавками SrZrO_3 и Cr_2O_3 , что отражено в комплекте технологической документации РАСЛ.10101.60200;
- ортопедических изделий сложной конфигурации (Керамические пары сопряжения эндопротезов тазобедренного сустава по ТУ 32.50.22-004-30742093-2020) на основе разработанной керамики, что отражено в комплекте технологической документации РАСЛ.10260.10100.

По результатам исследования Семанцовой Е.С. в АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» организован выпуск керамического материала на основе оксидов алюминия и циркония с применением добавок цирконата стронция и оксида хрома с повышенными прочностью и износостойкостью, обладающего биоинертными свойствами и отвечающего Национальному стандарту РФ ГОСТ Р ИСО 6474-2-2014 «Имплантаты для хирургии. Керамические материалы. Часть 2. Композитные материалы на основе оксида алюминия высокой чистоты с усилением цирконием». Высокие механопрочностные характеристики материала подтверждаются протоколами исследования Центральной заводской

лаборатории АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» №2326 от 02.03.2018 г.; №355 от 08.02.2021 г.; №6481 от 26.08.2024 г.

На основании результатов исследования АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» получило при соавторстве с Семанцовой Е.С. 1 патент на полезную модель и 1 патент на изобретение:

- Патент № 183872 Эндопротез тазобедренного сустава: №2017145416: заявл. 2017.12.25: опубл. 2018.10.05/ Непочатов Ю.К., Семанцова Е.С., Плетнев П.М. [и др.]; заявитель, патентобладатель: АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» использован в рамках технологической документации РАСЛ.10260.10100;

- Патент №027824 ЕАПО. Керамический материал и способ его получения: Шемякина И.В., Семанцова Е.С. и др.; № 201500154; заявл. 29.01.15; опубл. 29.09.17 - заявитель и патентообладатель ООО «НЭВЗ-Н» использован в рамках технологической документации РАСЛ.10101.60200.

В период с 2015 г. по 2025 г. на базе АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» произведен выпуск продукции «Керамические пары сопряжения эндопротезов тазобедренного сустава по ТУ 32.50.22-004-30742093-2020. Головка» в количестве около 10 000 шт. и проведено более 7000 операций в различных клиниках РФ с применением данных изделий.

Технический директор
АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС»

А.В. Татарский

М.П.



Протокол № 2326
испытаний материала AZ25PCr партия № 50

Технические требования:

1. Инструкция по приемке материала AZ25PCr РАСЛ.25000.30111
2. Состав измеряемых параметров с указанием норм (номинальное значение или предельные отклонения):
- 2.1 плотность (после первичного обжига), в диапазоне 4,24-4,36 г/см³ _____
- 2.2 плотность (после осветляющего обжига), не менее 4,36 г/см³ _____
- 2.3 твердость (микротвердость) по Виккерсу, не менее 15 ГПа _____
- 2.4 прочность на изгиб, 1050±250 МПа _____
- 2.5 содержание моноклинной фазы, в диапазоне 20-35% _____
- 2.6 трещиностойкость, не менее 15 МПа*м^{1/2} _____
- 2.7 химический состав, %:

ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SrO	TiO ₂	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃
23,5-27,0	0,55-0,61	0,2-0,33	0,7-1,2	< 0,02	< 0,10	< 0,02	< 0,03	< 0,05	< 0,04	< 0,02	Факт

3. Заказчик _____ ЗАО «НЭВЗ-Керамикс»
(подразделение-разработчик)
4. Исполнитель _____ ЦЗЛ ЗАО «НЭВЗ-Керамикс»
(подразделение, проводившее испытание)
5. Дата проведения испытания _____ 02.03.2018
(число, месяц, год)

Результаты испытаний

№ опытного образца	Наименование измеряемого параметра	Допустимая норма	Единицы измерения	Метод измерений	Фактическое значение параметра	
1	2	3	4	5	6	
50	Плотность (после первичного обжига)	4,24-4,36	г/см ³	ГОСТ 24409	4,27	
	Плотность (после осветляющего обжига)	не менее 4,36	г/см ³	ГОСТ 24409	4,36	
	Микротвердость по Виккерсу	не менее 15	ГПа	ГОСТ 9450	17,3	
	Прочность на изгиб	1050±250	МПа	ГОСТ 24409	1264	
	Трещиностойкость	не менее 15	МПа*м ^{1/2}	ГОСТ 24409	15	
	Содержание моноклинной фазы	20-35	%	РФА	22	
	Химический состав:					
		ZrO ₂	23,5-27,0%	%		25,10
		Y ₂ O ₃	0,55-0,61%	%		0,58
		Cr ₂ O ₃	0,20-0,33%	%		0,32
		SrO	0,70-1,2%	%		0,79
		TiO ₂	< 0,02%	%		-
		MgO	< 0,10%	%	РФЛА	0,07
		CaO	< 0,02%	%		0,02
	SiO ₂	< 0,03%	%	-		
	Fe ₂ O ₃	< 0,05%	%	0,01		
	Na ₂ O	< 0,04%	%	-		
	K ₂ O	< 0,02%	%	-		
	Al ₂ O ₃	По факту	%	72,86		

Заключение

Опытные образцы _____

соответствуют

требованиям.

Руководитель ЛК _____

Д.И. Осинцев 02.03.18

Д.И. Осинцев

Протокол № 355
испытаний материала AZ25PCr партия № 58

Технические требования:

1. Инструкция по приемке материала AZ25PCr РАСЛ.25000.30111
2. Состав измеряемых параметров с указанием норм (номинальное значение или предельные отклонения):
 - 2.1 плотность (после первичного обжига), в диапазоне 4,24-4,30 г/см³
 - 2.2 плотность (после осветляющего обжига), не менее 4,36 г/см³
 - 2.3 твердость (микротвердость) по Виккерсу, не менее 15 ГПа
 - 2.4 прочность на изгиб, не менее 800 МПа
 - 2.5 содержание моноклинной фазы, не более 35%
 - 2.6 трещиностойкость, не менее 5,5 МПа·м^{1/2}
 - 2.7 химический состав, %:

ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SrO	TiO ₂	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃
23,5-27,0	0,55-0,61	0,2-0,33	0,7-1,2	< 0,02	< 0,10	< 0,02	< 0,03	< 0,05	< 0,04	< 0,02	Факт

3. Заказчик _____ Ц.1 АО «НЭВЗ-Керамикс»
(подразделение-разработчик)
4. Исполнитель _____ ЦЗЛ АО «НЭВЗ-Керамикс»
(подразделение, проводившее испытание)
5. Дата проведения испытания _____ 08.02.2021
(число, месяц, год)

Результаты испытаний

№ партии материала	Наименование измеряемого параметра	Допустимая норма	Единицы измерения	Метод измерений	Фактическое значение параметра	
1	2	3	4	5	6	
58	Плотность (после первичного обжига)	4,24-4,30	г/см ³	ГОСТ 24409	4,29	
	Плотность (после осветляющего обжига)	не менее 4,36	г/см ³	ГОСТ 24409	4,36	
	Микротвердость по Виккерсу	не менее 15	ГПа	ГОСТ 9450	18,4	
	Прочность на изгиб	не менее 800	МПа	ГОСТ 24409	1298	
	Трещиностойкость	не менее 5,5	МПа·м ^{1/2}	ГОСТ 24409	13,1	
	Содержание моноклинной фазы	не более 35	%	РФА	29,5	
	Химический состав:					
	ZrO ₂	23,5-27,0%	%	РФЛА	24,7	
	Y ₂ O ₃	0,55-0,61%	%		0,55	
	Cr ₂ O ₃	0,20-0,33%	%		0,30	
	SrO	0,70-1,20%	%		0,81	
	TiO ₂	< 0,02%	%		-	
	MgO	< 0,10%	%		0,06	
	CaO	< 0,02%	%		0,01	
SiO ₂	< 0,03%	%	-			
Fe ₂ O ₃	< 0,05%	%	0,01			
Na ₂ O	< 0,04%	%	-			
K ₂ O	< 0,02%	%	0,01			
Al ₂ O ₃	по факту	%	73,6			

Заключение

Опытные образцы _____ соответствуют _____ требованиям.

Руководитель ЛК _____ *С.И. Осинцев* _____ Д.И. Осинцев

Протокол № 6481
испытаний материала AZ25PCr партия № 72

Технические требования:

1. Инструкция по приемке материала AZ25PCr РАСЛ.25000.30111
2. Состав измеряемых параметров с указанием норм (номинальное значение или предельные отклонения):
 - 2.1 плотность (после первичного обжига), в диапазоне 4,24-4,30 г/см³
 - 2.2 плотность (после осветляющего обжига), не менее 4,36 г/см³
 - 2.3 твердость (микротвердость) по Виккерсу, не менее 15 ГПа
 - 2.4 прочность на изгиб, не менее 800 МПа
 - 2.5 содержание моноклинной фазы, не более 35%
 - 2.6 трещиностойкость, не менее 5,5 МПа·м^{1/2}
 - 2.7 химический состав, %:

ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SrO	TiO ₂	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃
23,5-27,0	0,55-0,61	0,2-0,33	0,7-1,2	≤ 0,02	≤ 0,10	≤ 0,02	≤ 0,03	≤ 0,05	≤ 0,04	≤ 0,02	Факт

3. Заказчик _____ Ц.1 АО «НЭВЗ-Керамикс»
(подразделение-разработчик)
4. Исполнитель _____ ЦЗЛ АО «НЭВЗ-Керамикс»
(подразделение, проводившее испытание)
5. Дата проведения испытания _____ 26.08.2024
(число, месяц, год)

Результаты испытаний

№ партии материала	Наименование измеряемого параметра	Допустимая норма	Единицы измерения	Метод измерений	Фактическое значение параметра	
1	2	3	4	5	6	
72	Плотность (после первичного обжига)	4,24 - 4,30	г/см ³	ГОСТ 24409	4,30	
	Плотность (после осветляющего обжига)	не менее 4,36	г/см ³	ГОСТ 24409	4,38	
	Микротвердость по Виккерсу	не менее 15	ГПа	ГОСТ 9450	17,0	
	Прочность на изгиб	не менее 800	МПа	ГОСТ 24409	1273	
	Трещиностойкость	не менее 5,5	МПа*м ^{1/2}	ГОСТ 24409	13,45	
	Содержание моноклинной фазы	не более 35	%	РФА	21	
	Химический состав:					
	ZrO ₂	23,5-27,0%	%	РФЛА	24,0	
	Y ₂ O ₃	0,55-0,61%	%		0,55	
	Cr ₂ O ₃	0,20-0,33%	%		0,21	
	SrO	0,70-1,20%	%		0,77	
	TiO ₂	≤ 0,02%	%		0,01	
	MgO	≤ 0,10%	%		0,04	
	CaO	≤ 0,02%	%		0,01	
SiO ₂	≤ 0,03%	%	-			
Fe ₂ O ₃	≤ 0,05%	%	-			
Na ₂ O	≤ 0,04%	%	-			
K ₂ O	≤ 0,02%	%	-			
Al ₂ O ₃	по факту	%	74,4			

Заключение

Опытные образцы соответствуют требованиям к материалу AZ25PCr по инструкции на приемку РАСЛ.25000.30111

Начальник ЦЗЛ _____

_____ 26.08.24

Р.М. Истамгулова

**Приложение Б Технологическая схема и оборудование для
получения износостойкой алюмоциркониевой керамики и изделий
сложной конфигурации на ее основе**

Таблица Б – Технологическая схема получения износостойкой
алюмоциркониевой керамики

Стадия № 1 – Приготовление прекурсора		
Операция 1.1 Приготовление суспензии оксидов циркония и стронция	Параметры технологические: мельющие тела диаметром 0,75 мм из диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия; вращение атритора размольной камеры со скоростью 1200 об./мин; время обработки 10 мин.	Контролируемые параметры: Влажность не более 30%; pH: 9,0-10,5
Операция 1.2 Приготовление суспензии с органическими связками	Параметры технологические: Предварительно готовятся растворы: 20% ПВС 16/1 и 80% воды; 50% ПЭГ2000 и 50% воды. Растворы вводятся при постоянном перемешивании на лопастном смесителе (70-100 об/мин) в суспензию 1.4 последовательно сначала ПЭГ2000, перемешивание 15 минут и ПВС 16/1 перемешивание 30 мин.	Контролируемые параметры: Влажность не более 40%; pH: 9,0-10,5
Операция 1.3 Обезвоживание методом распылительной сушки	Параметры технологические: температура на входе 260°C; температура на выходе 110°C; подача суспензии под давлением (0,5-0,7) бар (при ограничителе редуктором на входе 5 бар); скорость подачи суспензии (40-60) об/мин; противоток горячего воздуха со скоростью (1900-2000) об/мин.	Контролируемые параметры: отсутствуют
Операция 1.4. Обжиг	Технологический параметр: 1250°C/6 час/воздух	Контролируемые параметры: Плотность 4,24-4,30 г/см ³ .
Операция 1.5. Контроль	Методом рентгенофазового анализа	Норма: 100% содержание фазы SrZrO ₃

Стадия № 2 – Приготовление шихты алюмоциркониевой керамики		
Операция 2.1 Приготовление суспензии оксидов алюминия и циркония	Параметры технологические: Приготовление суспензии диоксида циркония в полном объеме воды для алюмоциркониевой суспензии с последующим фильтрованием на сите 25 мкм для исключения крупных агломератов, введение оксида алюминия и перемешивание при 600 об/мин. На лопастном смесителе.	Контролируемые параметры: Влажность не более 35% рН: 8,6-9,4
Операция 2.2 Приготовление суспензии прекурсора	Параметры технологические: Приготовление на шаровых мельницах при скорости 70 об/мин по рецепту из табл. 4.2. С последующим фильтрованием на сите 25 мкм для исключения крупных агломератов	Контролируемые параметры: Влажность не более 61% рН 9,5-10,1
Операция 2.3 Приготовление суспензии оксида хрома	Приготовление на шаровых мельницах при скорости 70 об/мин по рецепту из табл. 4.2. С последующим фильтрованием на сите 25 мкм для исключения крупных агломератов	Контролируемые параметры: Влажность не более 51% рН 9,0-9,2
Операция 2.4 Приготовление и помол суспензии (шихты) алюмоциркониевой керамики с допирующими добавками	Параметры технологические: Предварительная деагломерация суспензии с операции 2.1 на бисерной мельнице при оборотах 1800 ± 10 об/мин. Мелющими телами из диоксида циркония 0,6-0,8 мм. Введение последовательно суспензии прекурсора и суспензии оксида хрома по составу, мас. %: $Al_2O_3 - 73,00$ $ZrO_2 - 25,00$ $Cr_2O_3 - 0,30$ $SrZrO_3 - 1,70$ в пересчете на 0,8 SrO	Контролируемые параметры: рН 9,0-9,4; Влажность не более 36%; Удельная затраченная энергия 0,8 кВт/кг
Операция 2.5 Приготовление суспензии алюмоциркониевой керамики с органическими добавками	Параметры технологические: Предварительно готовятся растворы: 20% ПВС 16/1 и 80% воды; 50% ПЭГ2000 и 50% воды. Растворы вводятся при постоянном перемешивании на лопастном смесителе (70-100 об/мин) в суспензию 2.4 последовательно сначала ПЭГ2000, перемешивание 15 минут и ПВС 16/1 перемешивание 30 мин.	Контролируемые параметры: Влажность не более 40%; рН: 9,0-9,4; Вязкость 100-150 сПуаз.

Продолжение Таблица Б

Операция 2.6 Приготовление пресс-порошка методом распылительной сушки	Параметры технологические: температура на входе 260 °С; температура на выходе 110 °С; подача суспензии под давлением (0,5-0,7) бар (при ограничителе редуктором на входе 5 бар); скорость подачи суспензии (40-60) об/мин; противоток горячего воздуха со скоростью (1900-2000) об/мин.	Контролируемые параметры: учтены на этапе 3
Операция 2.7 Анализ пресс-порошка	Параметры технологические: 105°С	Норма контролируемого параметра: не более 0,6%
Операция 2.8 Анализ потерь при прокаливании	Параметры технологические: 1050°С/1 час	Норма контролируемого параметра: 3,2-4,2%
Операция 2.9 Анализ гранулометрического состава	Методом лазерной дифракции	Норма контролируемого параметра: d ₅₀ = 20-40 мкм; d ₉₀ = 40-80 мкм; d ₁₀ – не нормируется.
Стадия № 3 – Формообразование образцов (простых изделий)		
Операция 3.1 Увлажнение пресс-порошка перед прессованием	Параметры технологические: 72 часа до 1,5 мас.% по влаге	Контролируемые параметры: Влажность: 1,5-2,0%
Операция 3.2 Прессование осевое двустороннее или изостатическое	Параметры технологические: 150 МПа, выдержка 5 сек.	Контролируемые параметры: Плотность прессованного тела: 2,56-2,62 г/см ³ .
Стадия № 4 – Обжиг образцов (простых изделий)		
Операция 4.1. Обжиг первая стадия	Технологический параметр: 1500°С/8 час/воздух	Контролируемые параметры: Плотность 4,24-4,30 г/см ³ .
Операция 4.2. Обжиг горячее изостатическое прессование	Технологический параметр: 1450°С/1 час/100МПа/аргон	Контролируемые параметры: Плотность не менее 4,36 г/см ³ .
Операция 4.3. Осветляющий обжиг	Технологический параметр: 1400°С/1 час	Контролируемые параметры: Плотность не менее 4,36 г/см ³ , внешний вид.
Стадия № 5 – Подготовка и испытания образцов алюмоциркониевой керамики		
Операция 5.1. Шлифование образца для испытаний в размер 3*4*45 мм	Параметры технологические: плоская шлифовка алмазными суспензиями	Контролируемые параметры: геометрия и внешний вид

Продолжение Таблица Б

Операция 5.2 Контроль химического и фазового составов	Содержание моноклинной фазы диоксида циркония, % Химический состав: Al_2O_3 , ZrO_2 , допирующие компоненты, примеси, %	не менее 15 Al_2O_3 73-75%, ZrO_2 24-26%, допирующие компоненты не более 2%, примеси, не более 0,2 %	
Операция 5.3 Анализ физико-механических характеристик	Кажущаяся плотность, $г/см^3$ Прочность при статическом изгибе, МПа Трещиностойкость, $МПа \cdot м^{1/2}$ Микротвердость, ГПа	не менее 4,36 не менее 1000 не менее 6 не менее 16	

На рис. Б.1–Б.9 приведено оборудование для получения износостойкой алюмоциркониевой керамики и изделий сложной конфигурации на ее основе



Рисунок Б.1 – Бисерная мельница
MiniFer/MiniCer NETZSCH



Рисунок Б.2 – Бисерная мельница
LMK4 NETZSCH (Германия)



Рисунок Б.3 – Распылительное сушило MOBILE MINOR GEA Niro



Рисунок Б.4 – Высокотемпературная электрическая печь Termconcept НТК 40/17



Рисунок Б.5 – Изостатический пресс «Frey»



Рисунок Б.6 – Горячий изостатический пресс Avure



Рисунок Б.7 – Многофункциональный шлифовальный центр HAAS




Рисунок Б.8 – Координатно-измерительная машина Zeiss



Рисунок Б.9 – Установка испытания прочности изделия гидроударом

Приложение В Патент ЕАПО

(19)  Евразийское патентное ведомство (11) 027824 (13) В1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента 2017.09.29 (51) Int. Cl. C04B 35/119 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)
A61L 27/10 (2006.01)

(21) Номер заявки 201500154

(22) Дата подачи заявки 2015.01.29

(54) КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(43) 2016.08.31 (56) US-A1-20100120605
(96) 2015000017 (RU) 2015.01.29 EP-A1-2460782
(71)(73) Заявитель и патентовладелец: RU-C2-2311956
ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ RU-C2-2476406
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ US-A1-20090247390
"НЭВЗ-Н"; ХОЛДИНГОВАЯ

КОМПАНИЯ "НОВОСИБИРСКИЙ
ЭЛЕКТРОВАКУУМНЫЙ
ЗАВОД-СОЮЗ" В ФОРМЕ
ПУБЛИЧНОГО АКЦИОНЕРНОГО
ОБЩЕСТВА; ЗАКРЫТОЕ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"НЭВЗ-КЕРАМИКС" (RU)

(72) Изобретатель:
Шемякина Ирина Владимировна,
Аронов Анатолий Маркович,
Медведко Олег Викторович,
Семанцова Екатерина Станиславовна
(RU)

(57) Изобретение относится к области медицины и может быть использовано для изготовления имплантатов и элементов пар сопряжения искусственных суставов, а также в других областях промышленности, где требуется применение высокоизносостойких материалов. Керамический материал состоит из композиции Al_2O_3/ZrO_2 с микродобавками Y_2O_3 , SrO_2 , Cr_2O_3 . Компоненты введены при следующем соотношении, мас. %: Al_2O_3 - 73-75%; ZrO_2 - 23-25%; микродобавки не более 3%, при этом Al_2O_3 находится в α -фазе, ZrO_2 очищен от анионов, а микродобавки использованы в виде комплексных солей. Для получения керамического материала смешивают основные порошковые компоненты с деионизованной водой. Смешанный с водой порошок ZrO_2 предварительно очищают от анионов на ионообменном материале и 10% раствором аммиака корректируют pH полученной суспензии до значений 8,3-8,5. Добавляют разжижитель, а затем медленно вводят Al_2O_3 , который находится в α -фазе. Суспензию Al_2O_3/ZrO_2 переливают в бисерную мельницу, в которой продолжают перемешивание и помол. Далее в смесь вводят микродобавки, в качестве которых используют приготовленную суспензию комплексных солей $YCrO_3$, $SrZrO_3$, причем микродобавки вводят медленно. В качестве органического связующего используют полиэтиленгликоль и поливинилловый спирт. Максимальная температура при приготовлении гранулированного порошка должна быть не менее 230°C. Перед операцией прессования материал увлажняют до 1,5-2,0%.

027824 В1

027824 В1

СО-10/14

49
50



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
(РОСЗДРАВНАДЗОР)

**РЕГИСТРАЦИОННОЕ УДОСТОВЕРЕНИЕ
НА МЕДИЦИНСКОЕ ИЗДЕЛИЕ**
от 29 марта 2016 года № РЗН 2016/3836

На медицинское изделие
**Керамические пары сопряжения эндопротезов тазобедренного сустава
по ТУ 9398-004-30742093-2015**

Настоящее регистрационное удостоверение выдано
**Акционерное общество "НЭВЗ-КЕРАМИКС" (АО "НЭВЗ-КЕРАМИКС"),
Россия, 630049, г. Новосибирск, Красный проспект, д. 220**

Производитель
**Акционерное общество "НЭВЗ-КЕРАМИКС" (АО "НЭВЗ-КЕРАМИКС"),
Россия, 630049, г. Новосибирск, Красный проспект, д. 220**

Место производства медицинского изделия
630049, г. Новосибирск, Красный проспект, д. 220

Номер регистрационного досье № РД-7983/34658 от 24.07.2015

Вид медицинского изделия **218500**

Класс потенциального риска применения медицинского изделия **26**

Код Общероссийского классификатора продукции для медицинского изделия **93 9800**

Настоящее регистрационное удостоверение имеет приложение на 1 листе

приказом Росздравнадзора от 29 марта 2016 года № 2355
допущено к обращению на территории Российской Федерации.

**Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере здравоохранения**


М.А. Мурашко


0018209

**Приложение Д Регистрационные удостоверения на медицинские
изделия**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
(РОСЗДРАВНАДЗОР)

**ПРИЛОЖЕНИЕ
К РЕГИСТРАЦИОННОМУ УДОСТОВЕРЕНИЮ
НА МЕДИЦИНСКОЕ ИЗДЕЛИЕ**

от 29 марта 2016 года № РЗН 2016/3836

Лист 1

На медицинское изделие

**Керамические пары сопряжения эндопротезов тазобедренного сустава
по ТУ 9398-004-30742093-2015:**

1. Головка:

28L, 28M, 28S, 32XL, 32L, 32M, 32S, 36XL, 36L, 36M, 36S, 38XL, 38L, 38M, 38S, 40XL,
40L, 40M, 40S.

2. Вкладыш:

28-38, 28-42, 28-46, 28-48, 28-50, 28-52, 28-54, 28-56, 28-58, 28-60, 28-62, 32-46, 32-48,
32-50, 32-52, 32-54, 32-56, 32-58, 32-60, 32-62, 32-64, 32-66, 32-68, 36-48, 36-50, 36-52,
36-54, 36-56, 36-58, 36-60, 36-62, 36-64, 36-66, 36-68, 38-48, 38-50, 38-52, 38-54, 38-56,
38-58, 38-60, 38-62, 38-64, 38-66, 38-68, 40-50, 40-52, 40-54, 40-56, 40-58, 40-60, 40-62,
40-64, 40-66, 40-68, 40-70.

Z

Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере здравоохранения



М.А. Мурашко

0017955



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
(РОСЗДРАВНАДЗОР)

РЕГИСТРАЦИОННОЕ УДОСТОВЕРЕНИЕ НА МЕДИЦИНСКОЕ ИЗДЕЛИЕ

от 18 сентября 2020 года № РЗН 2020/11959

На медицинское изделие

**Керамические пары сопряжения эндопротезов тазобедренного сустава
по ТУ 32.50.22-004-30742093-2020**

Настоящее регистрационное удостоверение выдано

Акционерное общество "НЭВЗ-КЕРАМИКС"

(АО "НЭВЗ-КЕРАМИКС"), Россия,

630049, г. Новосибирск, Красный пр-кт, д. 220

Производитель

Акционерное общество "НЭВЗ-КЕРАМИКС"

(АО "НЭВЗ-КЕРАМИКС"), Россия,

630049, г. Новосибирск, Красный пр-кт, д. 220

Место производства медицинского изделия

АО "НЭВЗ-КЕРАМИКС", Россия, 630049, г. Новосибирск, Красный пр-кт, д. 220

Номер регистрационного досье № РД-32031/15396 от 20.03.2020

Класс потенциального риска применения медицинского изделия **2б**

Код Общероссийского классификатора продукции по видам экономической
деятельности **32.50.22.110**

Настоящее регистрационное удостоверение имеет приложение на 1 листе

приказом Росздравнадзора от 18 сентября 2020 года № 8519
допущено к обращению на территории Российской Федерации.

**Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере здравоохранения**



А.В. Самойлова

0051461

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
(РОСЗДРАВНАДЗОР)

**ПРИЛОЖЕНИЕ
К РЕГИСТРАЦИОННОМУ УДОСТОВЕРЕНИЮ
НА МЕДИЦИНСКОЕ ИЗДЕЛИЕ**

от 18 сентября 2020 года № РЗН 2020/11959

Лист 1

На медицинское изделие

**Керамические пары сопряжения эндопротезов тазобедренного сустава
по ТУ 32.50.22-004-30742093-2020, в составе:**

1. Головка: 28L, 28M, 28S, 28MM+4, 28MM+0, 28MM-4, 32XL, 32L, 32M, 32S,
32MM+4, 32MM+0, 32MM-4, 36XL, 36L, 36M, 36S, 38XL, 38L, 38M, 38S, 40XL,
40L, 40M, 40S.

2. Вкладыш: 28-37, 28-38, 28-39, 28-42, 28-44, 28-46, 28-48, 28-50, 28-52, 28-54, 28-56,
28-58, 28-60, 28-62, 32-42, 32-44, 32-46, 32-48, 32-50, 32-52, 32-54, 32-56, 32-58, 32-60,
32-62, 32-64, 32-66, 32-68, 36-44, 36-48, 36-50, 36-52, 36-54, 36-56, 36-58, 36-60, 36-62,
36-64, 36-66, 36-68, 38-48, 38-50, 38-52, 38-54, 38-56, 38-58, 38-60, 38-62, 38-64, 38-66,
38-68, 40-50, 40-52, 40-54, 40-56, 40-58, 40-60, 40-62, 40-64, 40-66, 40-68, 40-70.

И

Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере здравоохранения



А.В. Самойлова

0074259

Приложение Д Отзывы клиник

НИИТОН СГМУ им. В.И.Разумовского, 410002, г. Саратов, ул. Чернышевского, 148

ОТЗЫВ


на использование эндопротезов тазобедренного сустава с керамической головкой
(производители компании «Эндосервис» и «НЭВЗ-КЕРАМИКС», г. Новосибирск)

В Саратовском НИИТОН за период с апреля 2017 года по настоящее время установлено около 1 тысячи эндопротезов данной конструкции пациентам с различной патологией тазобедренного сустава (в том числе при травмах и их последствиях).

В процессе совместной работы с производителем, в рамках имеющихся регистрационных удостоверений, произведено изменение формы вкладыша и принципа его фиксации; изменено покрытие чашки. Внесены конструктивные изменения в форму и количество типоразмеров ножки. Изменена конструкция примерочной шейки, дополнен инструментарий для установки сустава.

В ближайшем послеоперационном период наблюдения за пациентами отмечено два неблагоприятных исхода: нестабильность бедренного компонента на фоне выраженного остеопороза, приведшая к его замене; у одной больной с системной красной волчанкой - ранее воспаление, связанное с длительным отхождением послеоперационной гематомы на фоне обострения сопутствующего заболевания. У остальных пациентов за указанный период отмечены хорошие и удовлетворительные результаты операций.

Таким образом, в настоящее время тотальные эндопротезы тазобедренного сустава с керамической головкой (производители компании «Эндосервис» и «НЭВЗ-КЕРАМИКС», г. Новосибирск) отвечают всем современным требованиям, предъявляемым к данным конструкциям и могут быть использованы у пациентов как с заболеваниями так и последствиями травм тазобедренного сустава.

Директор НИИТОН, д.м.н., профессор  И.А.Норкин

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное
учреждение

«Новосибирский научно-
исследовательский институт
травматологии и ортопедии
им. Я.Л. Цивьяна» Министерства
здравоохранения
Российской Федерации
(ФГБУ «ННИИТО им. Я.Л. Цивьяна»
Минздрава России)

Фрунзе ул., 17, Новосибирск, 630091
Телефон: (383) 373-32-01,
факс: (383) 224-55-70
E-mail: niito@niito.ru

ОГРН 1035402451765, ИНН/КПП
5406011563/54060100X

27.07.2018 № 01-24/5721

на № _____ от _____

АО «НЭВЗ-Керамикс»

Генеральному
директору В.С. Медведко

Заключение

по отчету о клинических апробациях тотальных эндопротезов тазобедренных суставов с использованием керамических компонентов производства АО «НЭВЗ-Керамикс».

Основание для проведения: Государственное задание министерства здравоохранения РФ по клиническим апробациям

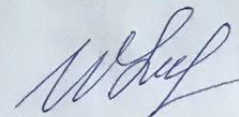
Место проведения: ФГБУ «Новосибирский НИИТО»

Сроки проведения: 2015-2017гг

Количество пациентов: 312

Результат апробации: Положительный. В процессе апробации подтверждена результативность и эффективность использования тазобедренных суставов с керамическими компонентами производства АО «НЭВЗ-Керамикс».

Заместитель директора по научной работе,
и. о. директора

 И.А. Кирилова

Исполнитель: Замотай С.В.
Телефон 8(383)373 32 01 доб.1399